

**Radikalische Thioladditionen
an gespannte Sigma-Bindungen**

Albert Schloßer

—
1976
—

Radikalische Thioladditionen
an gespannte Sigma-Bindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Albert Schloßer
aus
Rosenheim

1976



1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 9. 1976

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Privatdozent Dr. Günther Szeimies
am Institut für Organische Chemie der Universität München in
der Zeit von Dezember 1970 bis November 1975.

Meinem verehrten Lehrer bin ich für angenehme Betreuung und tatkräftige Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Den Damen und Herren des Mikroanalytischen und Physikalischen Labors, insbesondere Herrn H. Schulz und Herrn H. Huber, danke ich herzlich für die Ausführung von Analysen und die Aufnahme von Spektren sowie für nützliche Ratschläge bei technischen Problemen.

Mein Dank für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten gilt den Chemotechnikerinnen Fräulein K. Mietinen und Fräulein M. Schneider, sowie den Damen und Herren, die im Rahmen ihres Forschungspraktikums wertvolle Beiträge leisteten; es sind dies Fräulein cand. chem. E. Hauerwaas, Fräulein cand. chem. M. Junius, Frau cand. chem. R. Mindermann, Herr cand. chem. D. Brocks und Herr cand. chem. J. Groß.

Die Aufnahme von Photoelektronen-Spektren übernahmen freundlicherweise Herr Prof. Dr. R. Gleiter und Herr Priv.-Doz. H. D. Martin, denen ich dafür herzlich danke.

Herrn Prof. M. D. Newton bin ich für die Mitteilung von ab-

initio-Rechnenergebnissen am Bicyclobutan zu besonderem Dank verpflichtet.

Last, but not least sei meinen Kollegen innerhalb und außerhalb des Arbeitskreises herzlich gedankt für Diskussionen, Rat-schläge, tätige Hilfsbereitschaft und unterhaltsame Gespräche.

Meinen lieben Eltern

" In this work, when it shall be found that much is omitted,
let it not be forgotten that much likewise is performed. "

Dr. Samuel Johnson (on completion
of his Dictionary, 1755)

Wenn du von allem dem, was diese Blätter füllt,
Mein Leser, nichts des Dankes wert gefunden:
So sei mir wenigstens für das verbunden,
Was ich zurück behielt.

Gotthold Ephraim Lessing
(Sinngedichte)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Untersuchte Alicyclen	5
III. Wahl der Thiole	8
IV. Reaktionen der Bicyclo[1.1.0]butane mit Thiolen ..	8
1. Literaturergebnisse	8
2. Synthese der Ausgangsverbindungen	10
3. Produkte der Thiol-Addition	12
V. Mechanistische Studien	25
1. Experimentelle Hinweise	25
a. Literaturbefunde	25
b. Messung von Zeit/Umsatz-Kurven	25
2. Formulierung des Radikalkettenmechanismus	29
3. Stereochemie der Additionsreaktion	31
4. Regioselektivitäten der Additionsreaktion	37
5. Thermodynamische Aspekte	40
VI. Reaktionen der Bicyclo[2.1.0]pentane mit Thiolen ..	43
1. Synthese der Bicyclo[2.1.0]pentane	43
2. Produkte der Thiol-Addition	43
3. Stereochemie der Radikaladdition	46
4. Thermodynamische Gesichtspunkte	47
VII. Umsetzungsversuch eines Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivats mit Thiophenol	49
1. Synthesen	49
2. Umsetzungsversuch mit Thiophenol	49
VIII. Reaktivitätsvergleiche	50
1. Allgemeines	50

2. Die Konkurrenzkinetik-Methode	50
3. Bestimmung der Konkurrenzkonstanten	51
a. Wahl der Standardpartner	51
b. Experimentelle Durchführung	52
c. Konkurrenzkonstanten der Phenylthiylradikal- Addition	53
d. Konzentrationseinfluß	58
e. Temperatureinfluß	59
f. Einfluß des Thiols	59
g. Zusammenfassende Darstellung der Konkurrenz- konstanten	60
4. Phänomenologische Diskussion	61
IX. Theoretische Deutung	64
1. Anwendung der Störungstheorie auf chemische Probleme	64
a. Allgemeine Anmerkungen	64
b. Anwendung auf die Thiylradikal-Addition an Bicyclo[n.1.0]alkane	65
2. Die HOMO's der Bicyclo[n.1.0]alkane	68
a. Bicyclo[1.1.0]butan	68
b. Bicyclo[2.1.0]pentan	70
3. SOMO's der Thiylradikale	71
4. Konsequenzen für die Grenzorbital-Wechselwirkung	72
5. Konsequenzen aus der Grenzorbital-Wechselwirkung	73
a. Reaktivitätsvergleich Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- heptan/Bicyclo[2.1.0]pentan	73
b. Substituenteneffekte in der Bicyclo[1.1.0]- butan-Reihe	75

c. Der "Diederwinkel-Effekt" im Bicyclo[1.1.0]- butan-System	78
d. Reaktivitätsvergleich in der Bicyclo[2.1.0]- pentan-Reihe	81
e. Stereochemie und Regioselektivitäten	83
Experimenteller Teil	86
I. Allgemeines	86
1. Physikalische Geräte	86
2. Lösungsmittel	86
3. Chemikalien	86
II. Synthesen der alicyclischen Ausgangsverbindungen .	87
III. Umsetzungsexperimente mit Thiolen	100
IV. Thermodynamische Berechnungen	111
V. Kinetische Messungen	113
1. Zeit/Umsatz-Kurven der Thioladditionen an Tri- cyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan	113
2. Konkurrenzexperimente	114
a. Konkurrenzen mit Thiophenol	114
b. Weitere Konkurrenzexperimente	122
Zusammenfassung	124
Literaturverzeichnis	126

I. Einleitung und Problemstellung

Die intelligente Ausschöpfung alter und die elegante Nutzung neuer Synthesetechniken, zum Teil in Verbindung mit dem Einsatz moderner chromatographischer Trennmethoden, haben eine Reihe hochgespannter, aus kleinen und kleinsten Ringen zusammengesetzter bi- und polycyclischer Kohlenwasserstoffe zugänglich gemacht, deren Existenz zu Beginn der sechziger Jahre entweder überhaupt nicht, oder nur durch wenige Vertreter gesichert war. Unter den gesättigten Systemen nehmen das Bicyclo[1.1.0]butan und das Bicyclo[2.1.0]pentan ganz zweifellos eine Sonderstellung ein, die in der Tatsache begründet ist, daß diesen Verbindungen eine erstaunlich hohe Reaktivität gegenüber elektrophilen Agenzien zukommt, die in der Chemie gesättigter organischer Kohlenwasserstoffe als sehr ungewöhnlich bezeichnet werden darf.

Schon vor zehn Jahren war bekannt, daß Bicyclo[1.1.0]butan äußerst rasch mit verdünnten Säuren^(1,2,3) reagiert, wobei hauptsächlich Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutyllderivate entstehen. Auch Bicyclo[2.1.0]pentan lagert unter verhältnismäßig milden Bedingungen Säuren an; dabei bilden sich Cyclopentyllderivate^(1,4,5). Unter diesem Aspekt ist es nicht verwunderlich, daß auch Halogene mit diesen Kohlenwasserstoffen zu sehr rascher Reaktion befähigt sind^(1,2,6,7). Elektronenarme CC-Doppelbindungen (Malein- und Fumarsäurenitrile) und elektronenarme Dreifachbindungen (Acetylendicarbonsäuredimethylester, Dicyanacetylen und Dehydrobenzol) erwiesen sich ebenfalls als reaktiv⁽⁸⁾.

Eine Lawine von Arbeiten wurde durch die Beobachtung ausgelöst, daß Silbersalze⁽⁹⁾, aber auch Übergangsmetallkomplexe (Nickel⁽¹⁰⁾, Palladium, Rhodium und zahlreiche weitere Metalle⁽¹¹⁾) Bicyclo-[1.1.0]butane und auch Bicyclo[2.1.0]pentane zu Systemen zu isomerisieren vermögen, deren Ringspannung sich vermindert hat. Diese katalysierten Umlagerungen laufen bei niedrigen Temperaturen ab und führen zu Produkten, die sich teilweise von denen der thermischen Umlagerung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe unterscheiden.

Die hier zitierten Beispiele, die die hohe Bereitschaft des Bicyclo [1.1.0] butan und des Bicyclo [2.1.0] pentan zu chemischen Umsetzungen klar belegen, machen die Frage relevant, welche strukturellen Parameter im Kohlenwasserstoff für die hohe chemische Reaktivität verantwortlich sind. Aufgrund experimenteller physikalischer Daten ist bekannt, daß die sogenannten Zentralbindungen, nämlich jene, welche zwei Ringen gemeinsam angehören, sowohl im Bicyclo [1.1.0] butan, als auch im Bicyclo [2.1.0] pentan recht ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen. Die Bindungslängen dieser Zentralbindungen, die mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie bestimmt wurden^(12,13), dürfen mit Fug und Recht als ungewöhnlich kurz bezeichnet werden. Auch das gemessene Dipolmoment des Bicyclo [1.1.0] butan⁽¹⁾ ist - im Lichte der Tatsache gesehen, daß es sich formal um einen aliphatischen Kohlenwasserstoff handelt - bezüglich seines Wertes (0.67 D) recht erstaunlich.

Um nun den mit der hohen Reaktivität zusammenhängenden Fragestellungen nachgehen zu können, schien es nötig, Modellreaktionen zu studieren, deren Mechanismus unumstritten ist. Besonders

geeignet waren solche, bei denen eine klare Beteiligung der offensichtlich sehr interessanten Zentralbindung, der einige Autoren einen gewissen "Olefin-Charakter" zuschreiben^(8,14), außer Frage steht. Die bisher angeführten Beispiele erfüllen diese Voraussetzungen nicht zweifelsfrei. Die erwähnten Umsetzungen mit elektrophilen Reagenzien führen alle zu hochreaktiven Zwischenstufen - meist Carbeniumionen - die sich durch rasche Umlagerung stabilisieren und dann Endprodukte ergeben, aus denen der Reaktionsablauf nicht mehr streng bewiesen werden kann. So ist etwa selbst für die Reaktion des einfachsten Elektrophils, des Protons, mit Bicyclo [1.1.0] butan nicht geklärt, welche der CC-Bindungen im Kohlenwasserstoff zuerst gebrochen wird⁽⁶⁾.

Bei der weitgehenden Unkenntnis über detaillierte Reaktionsabläufe ist es nicht verwunderlich, daß Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen auf diesem Gebiet unterentwickelt geblieben sind. So ermittelten WIBERG und Mitarbeiter⁽¹⁵⁾, daß in der Reihe Bicyclo [1.1.0] butan, Bicyclo [2.1.0] pentan und Bicyclo [3.1.0] hexan bei der Addition von Essigsäure die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mit den Reaktionsenthalpien parallel gehen, wie dies in homologen Reihen häufig gefunden wird. Für die festgestellten drastischen Irregularitäten konnten die Autoren keine "ultimate explanation" angeben. DAUBEN fand⁽¹⁶⁾, daß ein aus 3,5-Cholestadien durch Bestrahlung erzeugtes Bicyclo [1.1.0] butan-Derivat mindestens 500 mal schneller mit acidifiziertem Methanol reagiert, als vergleichbar substituierte Verbindungen. Es fiel ihm, ebenso wie Wiberg, auf, daß eine Hybridisierungsänderung am Brückenkopf-Kohlenstoffatom, die mittels ^{13}C -H-Kopplungen analysiert wurde, nicht für diesen Effekt verantwortlich gemacht

werden kann; er schrieb daher die erhöhte Reaktivität des aus 3,5-Cholestadien erhaltenen Kohlenwasserstoffs dessen höherer Spannungsenergie zu. Bei der kinetischen Untersuchung von Silberionen-induzierten Umlagerungen wurde von PAQUETTE et al.⁽¹⁷⁾ festgestellt, daß 2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo [1.1.0] butan 7000 mal schneller als 2-endo-4-exo-Dimethyl-bicyclo [1.1.0] butan umlagert. Diesen erstaunlich großen Effekt führen die Autoren lediglich auf den Einfluß der erweiterten Methyl-Substitution zurück.

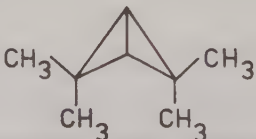
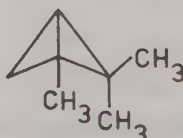
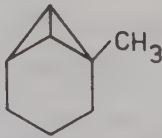
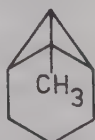
Meine Aufgabe bestand nun darin, eine geeignete Modellreaktion auszuwählen, bei der der Reaktionspartner in eindeutiger Weise mit einer spezifischen Bindung des gespannten Kohlenwasserstoffs reagiert. Diese Voraussetzung schien bei den bis Ende 1970 allerdings an nur drei Beispielen^(18,19,20) dokumentierten Thioladditionen erfüllt zu sein, die offensichtlich ohne Umlagerung mit einer glatten Anlagerung des Mercaptans an die gespannte Zentralbindung des Bicyclo [1.1.0] butan ablaufen. Es ergab sich weiterhin die Notwendigkeit, den Mechanismus dieser Reaktion zweifelsfrei nachzuweisen und die Unklarheiten, die hinsichtlich der Stereochemie und der Regioselektivität bestanden, aufzuheben. Nach der Klärung dieser Probleme erwies sich die Thiol-Additionsreaktion als sehr gut dazu geeignet, um mit einem standardisierten Thiolpartner eine Reihe verschieden substituierter Bicyclo [1.1.0] butane und Bicyclo [2.1.0] pentane bezüglich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit zu vergleichen. Für die Aufstellung einer Struktur-Reaktivitäts-Beziehung ließ sich die Mercaptan-Anlagerung als exzellente Meßsonde verwenden, da die Reaktion im Primärschritt stark exotherm verläuft und deshalb der Über-

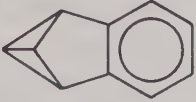
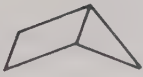
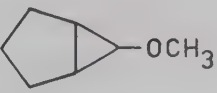
gangszustand gemäß dem HAMMOND-Postulat⁽²¹⁾ nahe bei den Ausgangsmaterialien angenommen werden darf. Dieser Umstand erlaubt es, die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen anhand von Grundzustandseigenschaften der untersuchten Kohlenwasserstoffe zu diskutieren.

II. Untersuchte Alicyclen

Für die Untersuchung von Thioladditionen an gespannte σ -Bindungen in Bicyclo[1.1.0]butanen, Bicyclo[2.1.0]pentanen und einem Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivat war es erforderlich, eine Reihe typischer Vertreter dieser Stoffklasse zu synthetisieren. In der folgenden Tabelle 1 sind die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Systeme mit Strukturformel und IUPAC-Bezeichnung - in einigen Fällen zusätzlich mit dem Trivialnamen - zusammengestellt. Die im folgenden Text häufig verwendete Numerierung, die die Ausschreibung der teils recht unhandlichen rationellen Bezeichnungen ersetzen soll, wird ebenfalls in dieser Tabelle angegeben.

Tab. 1 Untersuchte Alicyclen

Bicyclo [1.1.0] butan		<u>1</u>
1-Cyan-3-methyl-bicyclo [1.1.0] - butan		<u>2</u>
2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo- [1.1.0]butan		<u>3</u>
1,2,2-Trimethyl-bicyclo [1.1.0] - butan		<u>4</u>
Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan		<u>5</u>
2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- heptan		<u>6</u>
1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- heptan		<u>7</u>

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en ("Benzvalen")	 <u>8</u>
3,4-Benzo-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]- hex-3-en ("Naphtovalen")	 <u>9</u>
Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan	 <u>10</u>
Bicyclo[2.1.0]pentan ("Hausan")	 <u>11</u>
Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan ("Quadricyclan")	 <u>12</u>
Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan	 <u>13</u>
6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan	 <u>14</u>

III. Wahl der Thiole

Die meisten Mercaptan-Additionen an Komponenten mit gespannter σ -Bindung wurden mit Thiophenol durchgeführt. Dies geschah im wesentlichen aus praktischen Gründen, da die Phenylprotonen in den ^1H -Kernresonanzspektren deutlich von den übrigen Signalen abgesetzt erscheinen und als innerer Standard verwendet werden können; gleichzeitig wurde eine Verdeckung wichtiger Banden durch Wasserstoffatome aliphatischer Thiole vermieden. Darüberhinaus erwies sich Thiophenol als deutlich reaktionsfreudiger als aliphatische Mercaptane. Von diesen wurde manchmal t-Butylmercaptan eingesetzt; auch hier gab die geringe Störung des ^1H -NMR-Spektrums den Ausschlag für die Wahl. In je einem Fall wurden Isopropylthiol und p-Thiokresol herangezogen.

IV. Reaktionen der Bicyclo[1.1.0]butane mit Thiolen

1. Literaturergebnisse

In der Literatur finden sich nur spärliche Hinweise zur Umsetzung von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten mit Mercaptanen. Die bis 1971 einzige an einem reinen Kohlenwasserstoffderivat des Bicyclo[1.1.0]butan von SKATTEBØL⁽¹⁸⁾ beobachtete Thioladdition führt bei der Umsetzung von 4 mit Thiophenol zu einem cis/trans-Gemisch von 1-Phenylthio-2,2,3-trimethyl-cyclobutanen. Der Autor schloß aus dem Auftreten einer Induktionsperiode und der anti-MARKOWNIKOW-Orientierung auf einen Radikalprozess. Inwie-

Die unerwartete Produktverteilung im ersten Fall und der auffällige Orientierungsunterschied im zweiten Beispiel konnten von der DUPONT-Gruppe nicht erklärt werden. Die Radikalnatur des Additionsprozesses scheint sich aber aus der experimentellen Durchführung der Umsetzungen ableiten zu lassen.

2. Synthese der Ausgangsverbindungen

Im folgenden sind die Synthesewege zu den untersuchten Bicyclo[1.1.0]butanen auf der letzten Stufe angegeben. Nähere Einzelheiten finden sich im Experimentalteil.

Bicyclo[1.1.0]butan (1) erstmals von LEMAL, CLARK und MENDER⁽²²⁾ dargestellt, wurde durch intramolekulare WURTZ-Synthese aus 1-Brom-3-chlor-cyclobutan mit Natrium in siedendem Dioxan hergestellt⁽²³⁾.

1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan (2) wurde nach BLANCHARD und CAIRNCROSS⁽¹⁹⁾ durch Jodwasserstoff-Abspaltung aus 1-Cyan-3-jodo-3-methyl-cyclobutan mit Natriumhydrid in Äther gewonnen.

2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo[1.1.0]butan (3) wurde durch intramolekulare CC-Verknüpfung⁽²⁰⁾ aus 1,3-Dichlor-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutan mit Natrium in Triglyme erzeugt.

1,2,3-Trimethyl-bicyclo[1.1.0]butan (4) erhielt man durch intramolekulare Carbeninsertion⁽¹⁸⁾ bei der Behandlung von 1,1-Dibrom-

2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan mit ätherischer Methyllithium-Lösung.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (5) wurde nach der klassischen Synthese von MOORE⁽³⁾ dargestellt. Die Ausbeute der Umsetzung von 7,7-Dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan mit Methyllithium konnte durch Erhöhen der Reaktionstemperatur auf - 20°C auf 58% gesteigert werden.

2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (6) wurde analog zu 5 aus 2-Methyl-7,7-dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan synthetisiert⁽²⁴⁾.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß dieses Syntheseprinzip Grenzen hat. Die Umsetzung von 2-Phenyl- und 2-Methoxy-7,7-dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan mit Methyllithium in ätherischer Lösung führte nicht zu den erhofften, in 2-Stellung substituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen.

1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7) wurde in Anlehnung an die von CLOSS und CLOSS⁽²⁵⁾ beschriebene Synthese hergestellt. Tricyclus 5 wurde mit dem Tetramethyläthylendiamin-Komplex von n-Butyllithium an C1 metalliert und mit Methyljodid umgesetzt.

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en ("Benzvalen") (8) erhielt man in ätherischer Lösung mit Hilfe der von KATZ und ACTON⁽²⁶⁾ ausgearbeiteten eleganten Methode durch Behandeln von Cyclopentadienyllithium mit Methylenchlorid und Methyllithium in einem Dimethyläther/Diäthyläther-Gemisch.

3,4-Benzo-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en ("Naphtovalen") (9)

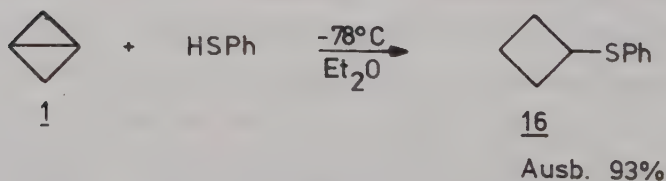
wurde analog zu Benzvalen ausgehend von Lithiumindenyl synthetisiert⁽²⁶⁾.

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (10) wurde durch Diiminreduktion⁽²⁷⁾ aus Benzvalen dargestellt.

3. Produkte der Thiol-Addition

Bicyclo[1.1.0]butan

Die Reaktion von 1 mit Thiophenol wurde wegen der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs bei - 78°C in ätherischer Lösung durchgeführt. Die Umsetzung der Komponenten führte in 93%iger Ausbeute zu Cyclobutyl-phenyl-thioäther. 16 wurde als farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 67,5 - 68°C/ 1 Torr isoliert.



Die Struktur des 1:1-Additionsproduktes 16 wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 1) bewiesen, das lediglich drei Signalgruppen - jeweils Multipletts - im Verhältnis 5:1:6 enthält. Die Lage der Banden schließt Olefin- und Cyclopropylcarbinyl-

^1H -NMR-Spektrum von

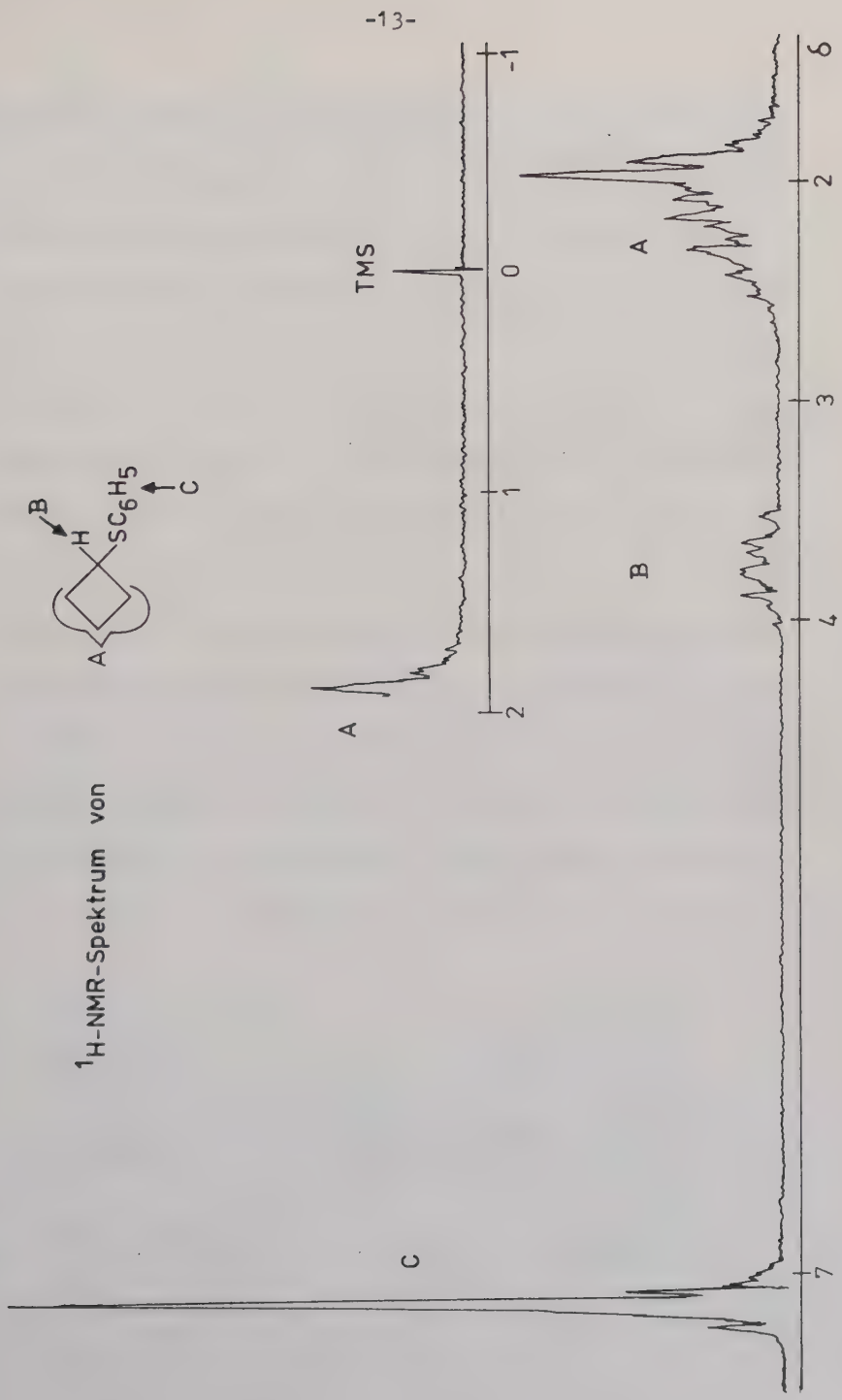
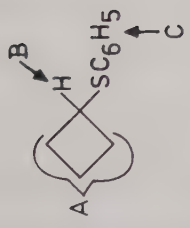
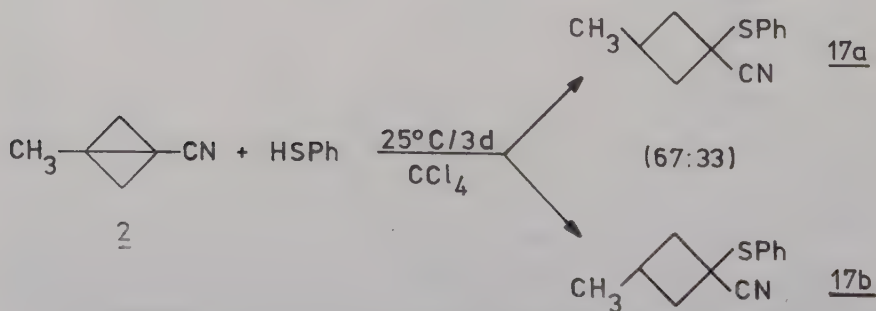


Abb. 1

strukturen aus. Die dem Cyclobutylrest zugeordneten beiden Signalgruppen weisen große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Signalen im ^1H -NMR-Spektrum des Cyclobutanol⁽²⁸⁾ auf, insbesondere die Gruppe bei $\delta = 3.52 - 4.06$ für das an C1 befindliche Proton ist nahezu identisch mit der im Cyclobutanol für das analoge Proton bei $\delta = 3.96 - 4.27$ aufgefundenen.

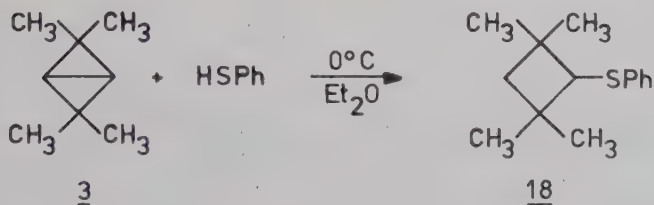
1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan

Die Umsetzung von 2 mit Thiophenol in Tetrachlorkohlenstoff lief bei Raumtemperatur relativ langsam ab. Die vollständige Reaktion von 0.5 g 2 mit einer äquimolaren Menge Thiol erforderte drei Tage. Innerhalb der analytischen Grenzen der ^1H -NMR-Spektroskopie konnte nur Vierringprodukt, das die Phenylthio-Gruppe ausschließlich an dem die Cyanfunktion tragenden Kohlenstoff besaß, nachgewiesen werden. Die Anwesenheit zweier Dubletts für die Methylgruppe im Verhältnis 33:67 zeigt, daß es sich um ein cis/trans-Gemisch des 1:1-Adduktes handelt. Eine sichere Zuordnung zu den Stereoisomeren 17a und 17b ist allerdings auf dieser Basis nicht möglich.

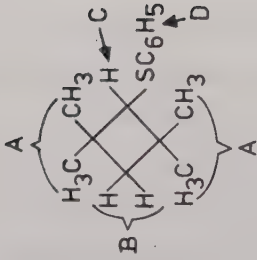


2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo[1.1.0]butan

Die spontan und unter starker Wärmeentwicklung verlaufende Umsetzung von 3 mit Thiophenol wurde unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß in ätherischer Lösung durchgeführt. Als Produkt konnte 1-Phenylmercapto-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutan (18) in 38%iger Ausbeute isoliert werden. Die relativ niedrige Ausbeute erklärt sich vermutlich durch die Tatsache, daß 3 bereits bei Raumtemperatur sehr polymerisationsfreudig ist. Das ^1H -NMR-Spektrum von 18 (s. Abb. 2) steht im Einklang mit der Vierringstruktur; es enthält außer dem Multipllett bei $\delta = 6.91 - 7.35$ (Phenylprotonen) nur vier Singulett - die Signale für die beiden Methylgruppenpaare sind nicht vollständig getrennt - in Feldbereichen, die Cyclopropyl- und Alkenstrukturen ausschließen. Das Flächenverhältnis beträgt 5:1:2:12. Auf den ersten Blick überraschend ist, daß die Methylenprotonen an C3 des Cyclobutanringes als Singulett erscheinen; ihre chemische Verschiebung muß folglich identisch sein, da trotz der großen Kopplungskonstante - im Cyclobutanol beträgt sie zum Beispiel - 10.9 Hz⁽²⁸⁾ - keine Aufspaltung beobachtet wird.



Ausb. 38%



^1H -NMR-Spektrum von

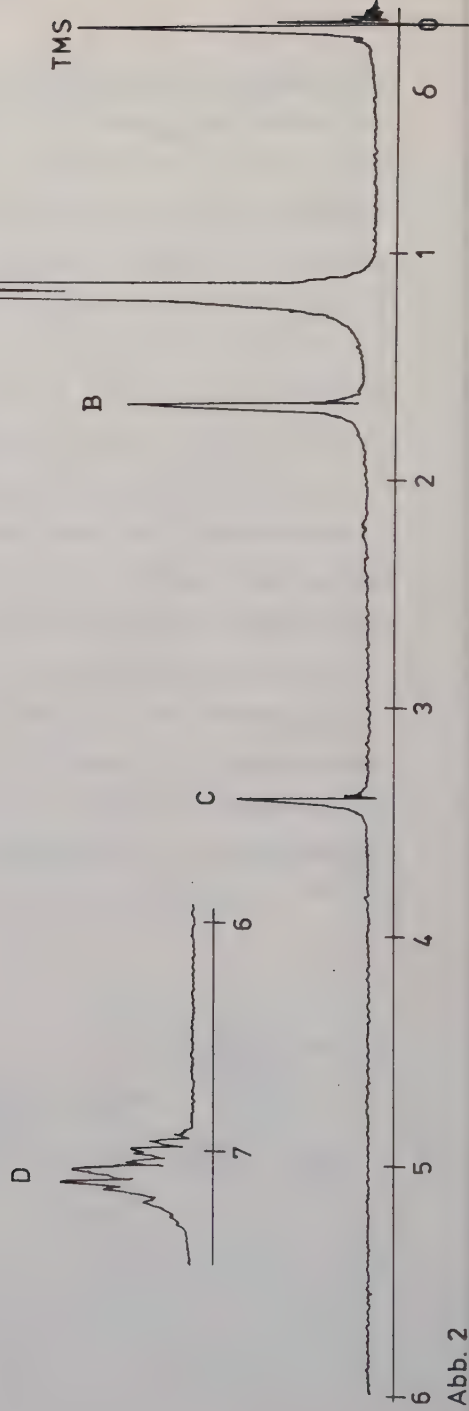
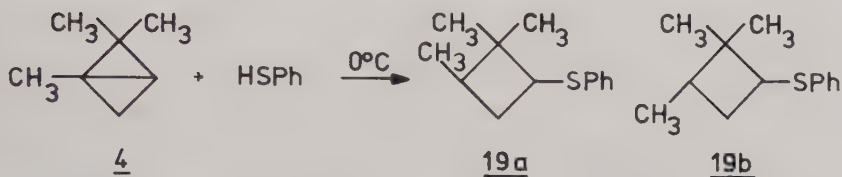


Abb. 2

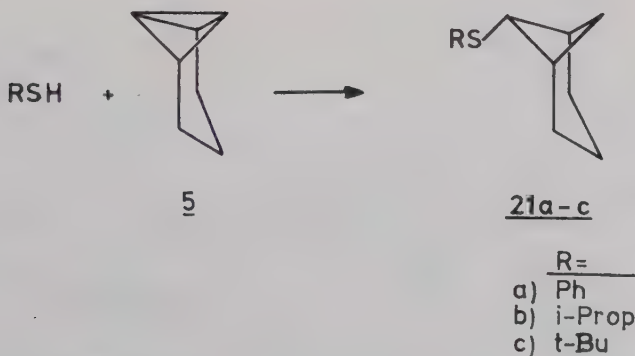
1,2,2-Trimethyl-bicyclo[1.1.0]butan

Die Umsetzung von 4 mit Thiophenol wurde bereits in der Literatur beschrieben⁽¹⁸⁾. Sie führt zu einem cis/trans-Gemisch von 1-Phenylthio-2,2,3-trimethyl-cyclobutanen.



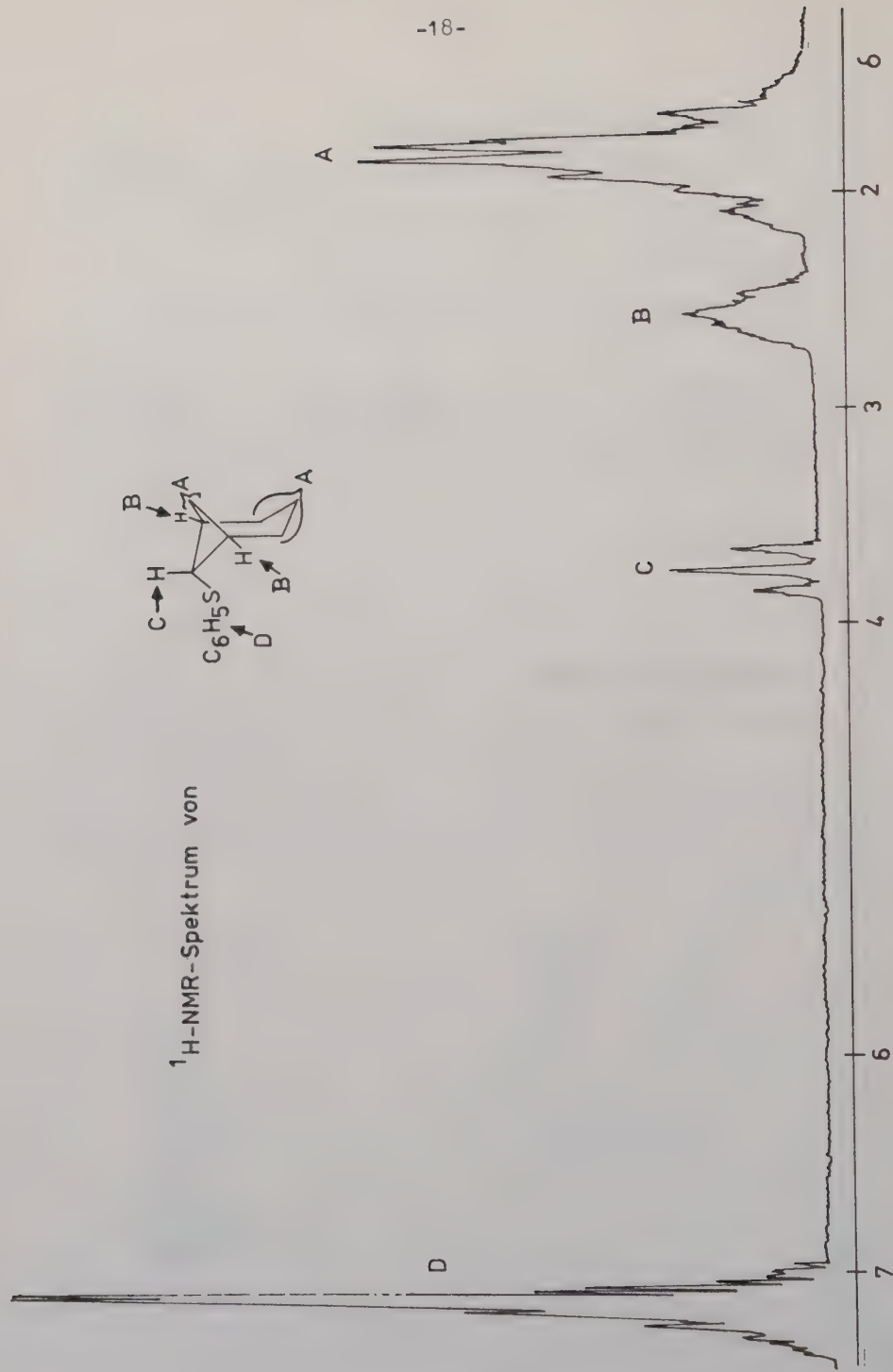
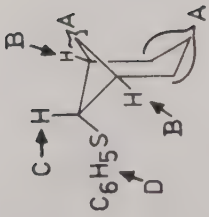
Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Tricyclus 5 reagiert bei Raumtemperatur spontan - manchmal nach einer kurzen Induktionsperiode von ein bis zwei Minuten - und stark exotherm mit Thiophenol. Das einzige Produkt, das nachgewiesen werden konnte, war endo-6-Phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan (21a).



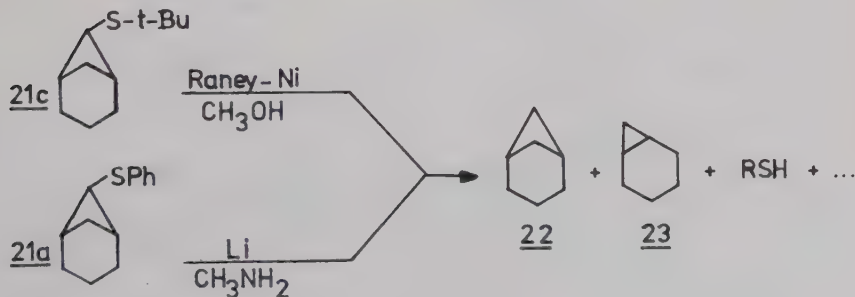
Ausb. 85-91%

^1H -NMR-Spektrum von



Die Struktur von 21a wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 3) belegt, das vier Multipletts im Verhältnis 5:1:2:8 mit chemischen Verschiebungen zeigt, die Olefin- und Cyclopropanelemente ausschließen. Insbesondere das Multiplett bei $\delta = 2.40 - 2.73$, das den Brückenkopfprotonen des bicyclischen Systems zuzuordnen ist, läßt sich nur schwer mit anderen Strukturen in Einklang bringen. Bezüglich des Triplets, das dem Wasserstoffatom an C6 des Bicyclo[3.1.1]heptan-Gerüsts zugeschrieben werden muß, sei auf die ausführliche Diskussion im Kapitel Stereochemie verwiesen.

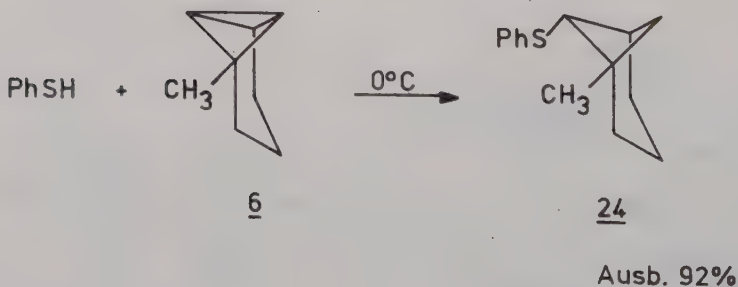
Die Umsetzung mit aliphatischen Thiolen - Isopropylthiol und t-Butylthiol - bei Raumtemperatur lieferte die analogen Produkte 21b und 21c. Die reduktive Entschwefelung der Thioäther 21a und 21c (Raney-Nickel in Methanol⁽²⁹⁾ beziehungsweise Lithium in Methylamin⁽³⁰⁾) ergab neben geringen Mengen weiterer Produkte, von denen noch Bicyclo[4.1.0]heptan ("Norcaran") identifiziert werden konnte, als Hauptprodukt Bicyclo[3.1.1]heptan ("Norpinan").



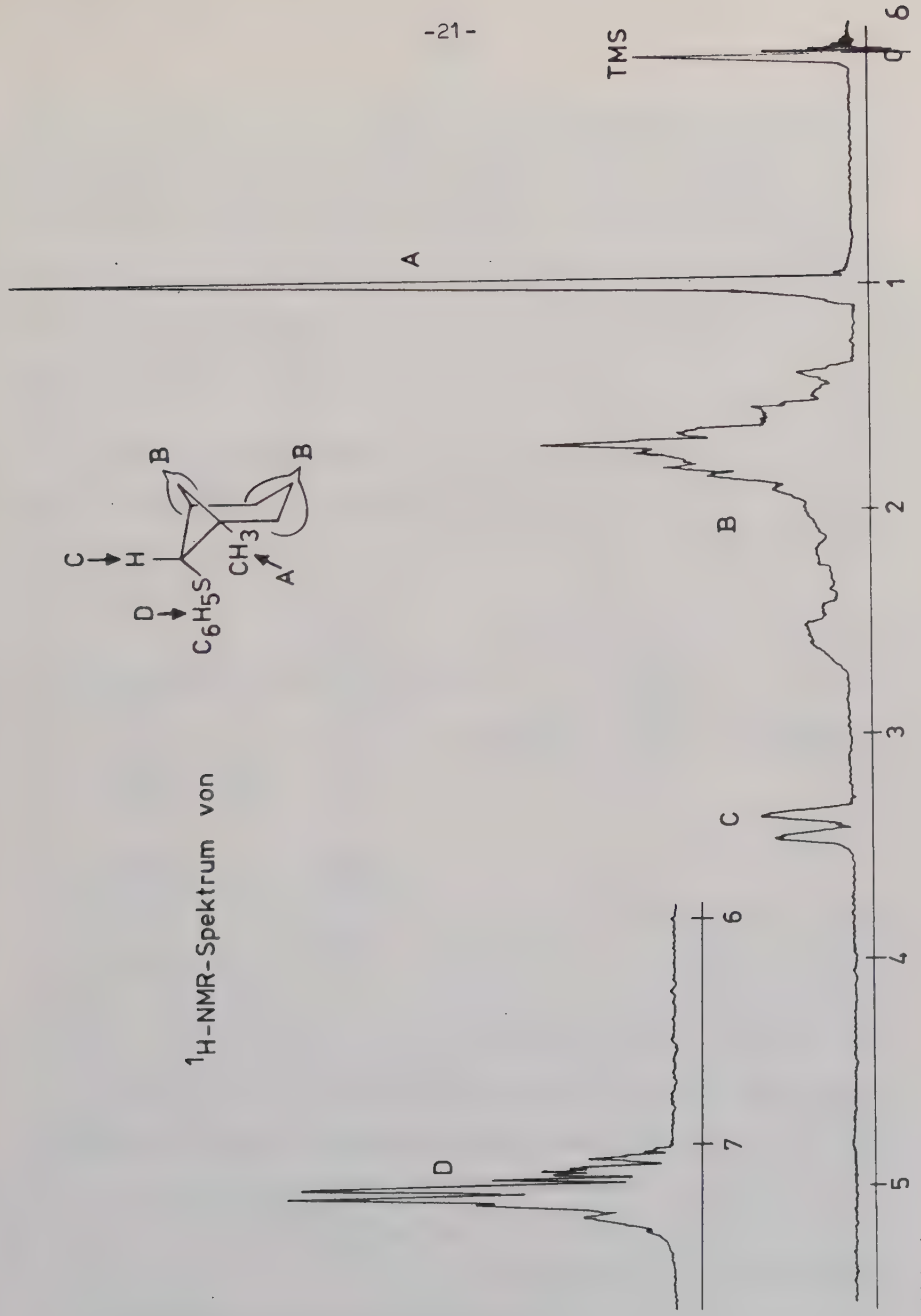
Der Nachweis erfolgte nach der gaschromatographischen Abtrennung des noch mit etwas Norcaran verunreinigten Kohlenwasserstoffs durch Vergleich mit dem publizierten⁽³¹⁾ ^1H -NMR-Spektrum einer authentischen Probe. Die Bildung von Norpinan bei der reduktiven Sulfidspaltung kann als Beweis für die angegebene Struktur betrachtet werden.

2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Die unter Eiswasserkühlung und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführte Umsetzung von 6 mit Thiophenol führte unter spontaner, exothermer Reaktion zu 1-Methyl-endo-6-phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan. Die farblose, ölige Flüssigkeit zeigte die für diese Struktur zu erwartenden Signale im ^1H -Kernresonanz-Spektrum (s. Abb. 4): drei Multipletts und ein Singulett im Verhältnis 5:1:9:3. Eine ausführliche Diskussion der sich daraus ergebenden Strukturzuordnung an 24 wird im Kapitel über die Stereochemie durchgeführt.



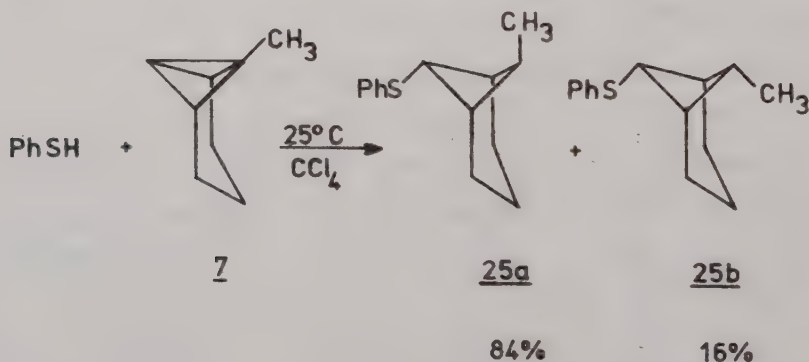
TMS



^1H -NMR-Spektrum von

1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Die Umsetzung von 7 mit Thiophenol wurde bei Raumtemperatur in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Das 1:1-Addukt, das in 87%iger Ausbeute isoliert werden konnte, erwies sich als Gemisch von endo-6-Phenylthio-exo-7-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan (25a) und endo-6-Phenylthio-endo-7-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan (25b). Dies geht aus dem Auftreten von zwei Dubletts für die Methylgruppe im Verhältnis von 84:16 im ¹H-NMR-Spektrum hervor. Für den Zuordnungsvorschlag zu den einzelnen Stereoisomeren sei auf den Abschnitt über die Stereochemie verwiesen.



Die übrigen Signale des ¹H-Kernresonanz-Spektrums entsprechen denjenigen des endo-6-Phenylthio-bicyclo[4.1.0]heptan (21a). Das Vorliegen zweier Substanzen im Reaktionsprodukt konnte auch durch gaschromatographische Analyse bestätigt werden.

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en

Thiophenol wurde mit einem 50%igem Überschuß an Benzvalen (8) in ätherischer Lösung umgesetzt. Nach der Aufarbeitung verblieb

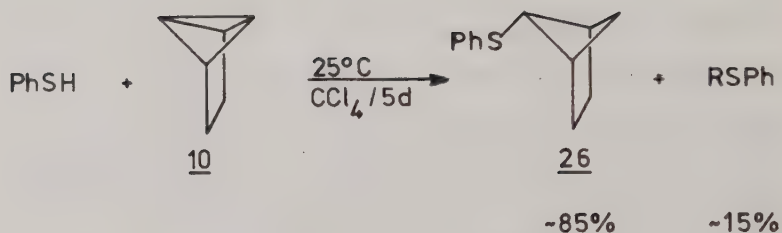
ein komplexes Produktgemisch, dessen gaschromatographische Analyse zeigte, daß mindestens sieben Substanzen vorlagen. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohadduktgemisches fanden sich keine Signale, die auf ein Produkt hätten schließen lassen, das einer Addition an die Zentralbindung entspricht. Auf eine Aufklärung der Struktur der Additionsprodukte wurde verzichtet.

3,4-Benzo-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en

Bei der versuchten Umsetzung von Naphtvalen (9) mit Thiophenol bei Raumtemperatur in Tetrachlorkohlenstoff konnte kein Additionsprodukt nachgewiesen werden. Die Ausgangsmaterialien wurden unverändert zurückgewonnen. Die Anwendung erhöhter Reaktionstemperatur unter Zusatz von Radikalstarter war nicht möglich, da sich 9 bereits bei Temperaturen von 60 - 70°C zu Benzofulven umlagert.

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan

Die Reaktion von 10 mit Thiophenol bei Raumtemperatur in Tetrachlorkohlenstoff - die vollständige Umsetzung erfordert unter diesen Umständen vier bis fünf Tage - lieferte neben dem der radikalischen Addition zuzuschreibenden endo-5-Phenylthio-bicyclo[2.1.1]hexan (26) in etwa 15%igem Anteil noch ein weiteres Produkt, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde. Das möglicherweise durch Säurekatalyse gebildete Addukt wurde auch in sorgfältig basisch gewaschenen Reaktionsgefäßen aufgefunden. Für dieses Produkt ist eine Struktur wahrscheinlich, die einen Cyclopropanring enthält, da im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal im Bereich von $\delta = 0.64 - 0.73$ (Multiplett) auftritt.



Die gaschromatographische Analyse bestätigte das Vorliegen von zwei Produkten. Eine ausführliche Diskussion des ^1H -NMR-Spektrums im Hinblick auf die sterische Position des Phenylthioestes findet sich im Abschnitt über die Stereochemie der Thioladdition.

V. Mechanistische Studien

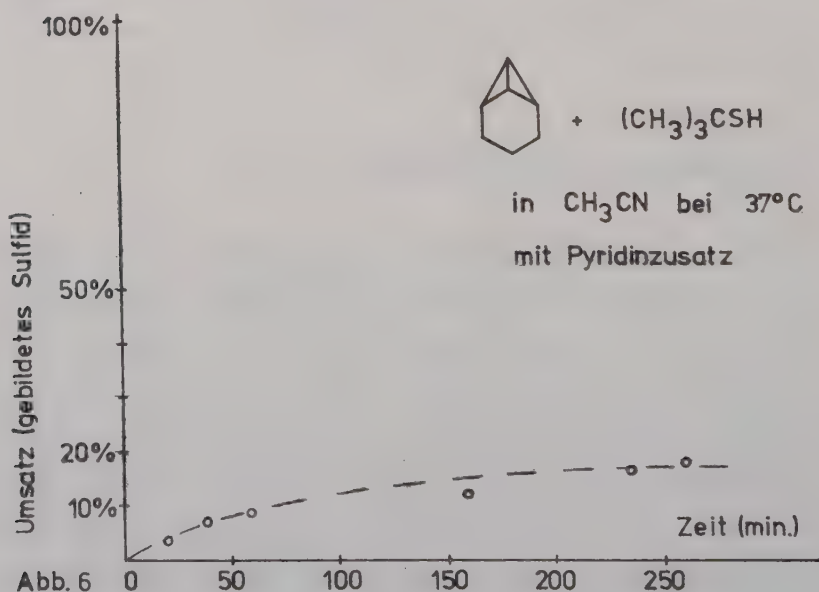
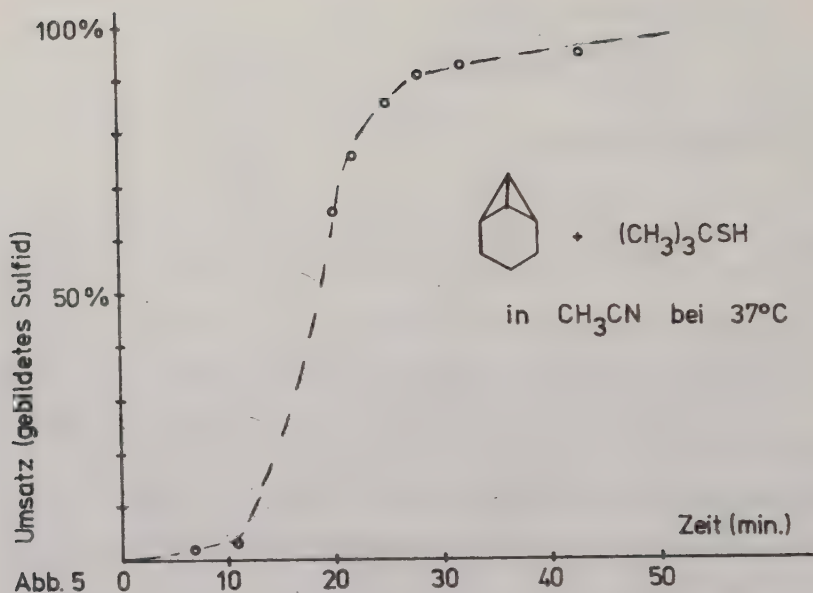
1. Experimentelle Hinweise

a) Literaturbefunde

Für die bisher in der Literatur beschriebenen Thiol-Additionen an Bicyclo[1.1.0]butane^(18,19,20) wurden Radikalmechanismen angegeben. Dies geschah in einem Fall⁽¹⁸⁾ wegen der anti-MARKOWNIKOW-Orientierung im Produkt. Bei den beiden anderen Beispielen^(19,20) legten die erforderlichen Reaktionsbedingungen die Annahme eines radikalischen Mechanismus nahe, da für die Addition von t-Butylmercaptan an 1-Cyan-bicyclo[1.1.0]butane entweder die Anwendung von thermischer Aktivierung und gleichzeitige Anwesenheit von Radikalstartern, oder bei tieferen Temperaturen (8°C) Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erforderlich war.

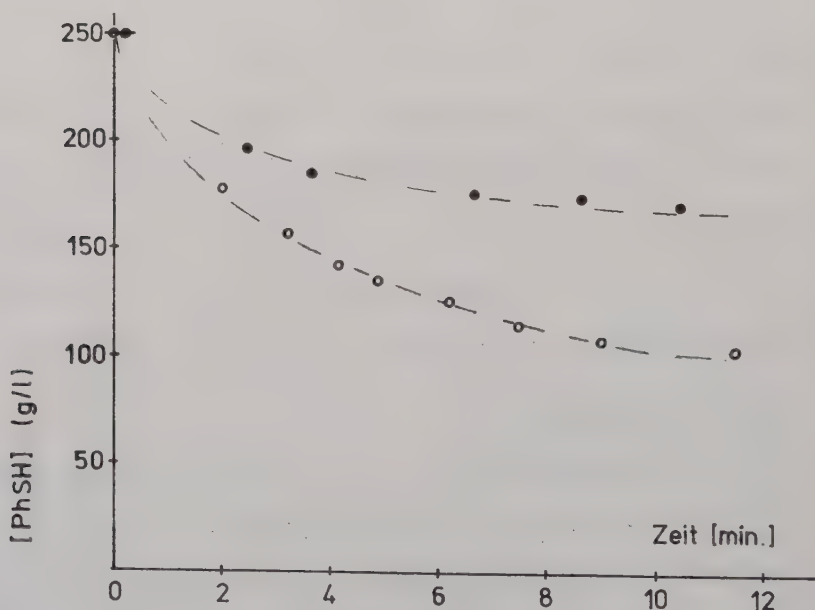
b) Messung von Zeit/Umsatz-Kurven

Fast alle der im vorstehenden Teil beschriebenen Thiol-Additionen - insbesondere diejenigen mit Thiophenol - laufen noch bei 0°C, teils in wenigen Minuten, mitunter in einigen Tagen ab. In den meisten Fällen scheint also eine thermische Aktivierung nicht erforderlich zu sein. Wir verfolgten die Reaktion von Tricyclus 5 mit t-Butylthiol in Acetonitril als Lösungsmittel mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie. Bei diesen Messungen wurde die Konzentration des gebildeten Thioäthers gegen Benzol als Standard bestimmt.



Aus der Zeit/Umsatz-Kurve (s. Abb. 5) ist zu entnehmen, daß nach einer Anfangsperiode von wenigen Minuten, in denen fast kein Umsatz zu beobachten ist, plötzlich schlagartig die Reaktion einsetzt und mit hoher Geschwindigkeit abläuft; nach fast 90%igem Umsatz klingt sie langsam wieder ab. Dieser kinetische Verlauf steht natürlich im Einklang mit einem Radikalmechanismus, aber man würde bei einem ionischen Prozess, der autokatalytisch verläuft, ebenfalls eine derartige Kinetik erwarten. Die Reaktion wurde daher auch mit Zusatz von Pyridin - 10%iger Überschuß bezogen auf das Mercaptan - untersucht (s. Abb. 6). Nunmehr läuft die Umsetzung erheblich langsamer ab. Während im ersten Fall nach 30 Minuten bereits 90% des Thioäthers entstanden sind, findet man in Gegenwart von Pyridin nach mehr als vier Stunden erst etwa 20% des Sulfids. Dieses Ergebnis unterstreicht nachdrücklich die Hypothese eines Radikalmechanismus, da die Inhibitorwirkung von Aminen für Radikalreaktionen, insbesondere bei der Autoxidation, schon lange bekannt ist⁽³²⁾. Allerdings müßte auch bei einem Säure-induzierten Ablauf der Addition von t-Butylthiol an Tricycloheptan 5 mit einer Verlangsamung der Umsetzung in Gegenwart eines Amins gerechnet werden. Um alle Zweifel an einem radikalischen Mechanismus zu beseitigen, waren daher noch weitere kinetische Untersuchungen erforderlich. Für die radikalische Additionsreaktion von Thiolen an Olefine wurde festgestellt, daß sie schon durch geringe Zusätze von elementarem Schwefel deutlich gehemmt werden⁽³³⁾. Deshalb schritt man auch noch zu einer kinetischen Untersuchung, bei der die Konzentrationsabnahme des Thiols mit und ohne Zusatz von Schwefel bestimmt wurde. Für diese Untersuchung wurde die

Additionsreaktion von Thiophenol an 5 herangezogen. Die Messungen wurden in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und mit Hilfe der Infrarotspektroskopie vorgenommen (s. Abb. 7). Obwohl die Schwefelkonzentration (4.1×10^{-3} M) außerordentlich gering gegenüber der des Mercaptans (2.3 M) war, trat eine deutliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der nicht inhibierten Umsetzung auf. Dieses Ergebnis sichert den Radikalkettenmechanismus in wohl eindeutiger Weise.



+ PhSH in CCl_4 bei 25°C o

mit Schwefelzusatz •

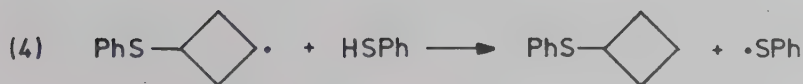
Abb. 7

2. Formulierung des Radikalkettenmechanismus

Aus Untersuchungen von FAVA und REICHENBACH⁽³⁴⁾ ist bekannt, daß sich bereits bei Raumtemperatur unter der Einwirkung von molekularem Sauerstoff, also auch Luftsauerstoff, aus Thiophenol die entsprechenden Thiylradikale bilden.

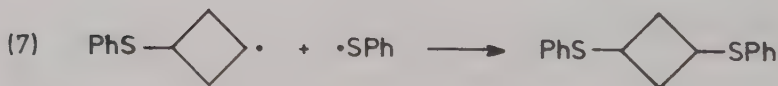


In Abwesenheit weiterer Substrate entstehen Wasserstoffperoxid und Diphenyldisulfid. Die gemäß Gleichung (1) oder (2) entstehenden Phenylthiylradikale können aber auch mit gleichzeitig anwesenden Verbindungen, etwa einem Bicyclo[1.1.0]butan, reagieren. Für diese Umsetzung läßt sich die zu den Produkten führende Additions- und Abstraktionsreaktion durch folgende Prozesse beschreiben:



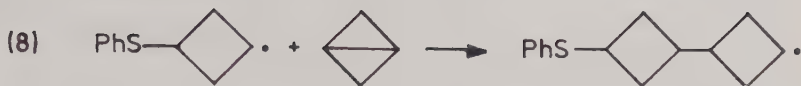
Das Thiylradikal attackiert die gespannte Zentralbindung des bicyclischen Kohlenwasserstoffs unter Bildung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung und eines Cyclobutylkohlenstoffradikals; dabei wird die Zentralbindung gebrochen. Das relativ "heiße" sekundäre Kohlenstoffradikal hält sich dadurch schadlos, daß es von einem Thiophenolmolekül unter Brechung der Wasserstoff-Schwefel-Bindung ein H-Atom abstrahiert; diese Reaktion (4) bildet den Kettenübertragungsschritt. Die Reaktionsgleichung (3) steht im Einklang mit dem bei zahlreichen anderen Umsetzungen, besonders bei der Addition an CC-Doppelbindungen, beobachteten "elektrophilen" Charakter des Thiylradikals⁽³⁵⁾.

Folgende Abbruchreaktionen sind möglich:



Davon spielt mit großer Wahrscheinlichkeit (5) die wichtigste Rolle⁽³⁶⁾. Da Diphenyldisulfid im allgemeinen nicht nachgewiesen werden konnte, müssen die Radikalketten sehr lang sein.

Eine weitere, mögliche Reaktion ist in Gleichung (8) formuliert:

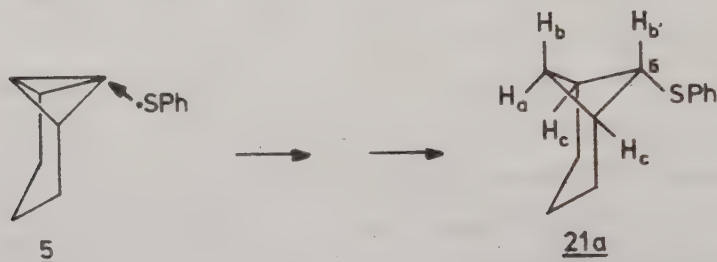


Bicyclo [1.1.0] butane sind, wie ein Chemikerteam bei DUPONT gezeigt hat⁽³⁷⁾, zur radikalischen Polymerisation befähigt. Im System Thiophenol/Bicyclo [1.1.0] butan scheint diese Reaktion aber keine bedeutende Rolle zu spielen. Die H-Abstraktion des Phenylthio-cyclobutyl-3-radikals aus Thiophenol verläuft offensichtlich rascher als der Angriff auf die Zentralbindung des Bicyclo [1.1.0] butan. Somit muß dem Prozess der Gleichung (8) eine deutlich höhere freie Aktivierungsenergie zukommen als der H-Abspaltung aus Phenylmercaptan.

3. Stereochemie der Additionsreaktion

Bei der Reaktion von Tricyclus  mit einem Thiol wird der im Zuge der Addition gebildete Cyclobutanring durch eine - aus drei Methylengruppen bestehende - Brücke in seiner Konformation fixiert. Deshalb ist es, im Gegensatz zum Grundkörper (Bicyclo [1.1.0] butan), an diesem Modell möglich, die Stereochemie der Thiol-Addition zu untersuchen. Da innerhalb der analytischen Grenzen der ¹H-NMR-Spektroskopie nur ein Thioäther gefunden wurde, läuft die Umsetzung mit Sicherheit zu mehr als 95% stereoselektiv ab. Die gaschromatographische Analyse des Sulfids

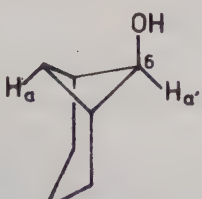
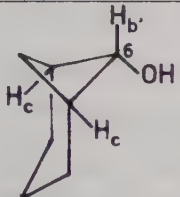
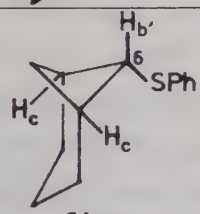
(21a) lieferte ebenfalls keinen Anhaltspunkt für ein weiteres Produkt.



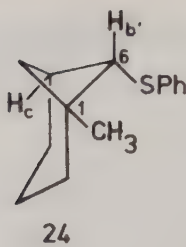
Die Zuordnung der endo-Position für den Phenylthioest in 21a ergibt sich zweifelsfrei aus dem ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 3, Seite 18). (Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei darauf hingewiesen, daß die Nomenklatur diejenige Position mit endo bezeichnet, die der größeren Ringseite zugewandt ist.) Sie folgt aus der Aufspaltung von H_b , zum Triplett durch die beiden H_c -Protonen. Von WIBERG und HESS⁽³⁸⁾ wurde diese Aufspaltung von H_b , an sechs mit elektronegativen Resten in endo-6-Position substituierten Bicyclo[3.1.1]heptanen gefunden; dagegen zeigen analoge, an C6 exo-substituierte Bicyclo[3.1.1]heptane für das an C6 in endo-Position befindliche H-Atom Dubletts, die infolge der long-range-Kopplung mit H_a auftreten. Eine Kopplung mit den H_c -Protonen wird in diesen Verbindungen nicht beobachtet.

In Tabelle 2 ist dies am Beispiel der entsprechenden bicyclischen Alkohole und Verbindung 21a dargestellt.

Tab. 2 Lage, Aufspaltung und Kopplungen der C6-Protonen einiger
C6-mono-substituierter Bicyclo [3.1.1] heptane

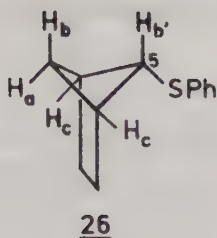
Verbindung	δ	J
	3.68 (H_a , Dublett)	6.0 Hz ($H_{a'}$ - H_a)
	4.00 (H_b , Triplett)	6.0 Hz (H_b - H_c)
 <u>21a</u>	3.73 (H_b , Triplett)	5.5 Hz (H_b - H_c)

Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit dieser stereochemischen Zuordnung ergibt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum der analogen, an C1 mit einer Methylgruppe substituierten Verbindung 24 (s. Abb. 4, Seite 21). Im Spektrum dieses Derivats erscheint das dem Proton H_b , zugehörige Signal als Dublett. Dies läßt sich zwanglos durch das Fehlen der Kopplung mit dem zweiten H_c -Proton deuten.



Ein weiterer, interessanter sterischer Effekt im endo-6-Phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan (21a) läßt sich ebenfalls dem ^1H -NMR-Spektrum entnehmen. Während in der tricyclischen Ausgangsverbindung 5 das Signal für die in der Dreierbrücke befindlichen Methylenprotonen als Singulett erscheint, findet man es im Thiophenol-Addukt als komplexes, breites Multipllett. Daraus läßt sich folgern, daß im Tricyclus 5 das mittlere Kohlenstoffatom der von drei Methylengruppen gebildeten Brücke bei Raumtemperatur ständig durchschwingt und die Kopplungen im zeitlichen Mittel nicht sichtbar werden. Im Bicyclus 21a scheint die Energie einer Konformation infolge des sperrigen Phenylthiosubstituenten so weit erhöht zu sein, daß nur noch die andere Konformation populiert ist. Auch daraus ergibt sich ein erneuter Hinweis auf die endo-Position des Phenylmercaptorestes, denn bei exo-Stellung dieser Gruppe sollten beide Sechsringkonformationen annähernd gleich besetzt sein.

Auch im Fall des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (10) befindet sich nach der Umsetzung mit Thiophenol der Phenylthioest in endo-Stellung an C5 des Bicyclo[2.1.1]hexyl-Produktes 26. Bei diesem System ergibt sich die Stereochemie aus der Aufspaltung von H_a im ^1H -NMR-Spektrum.

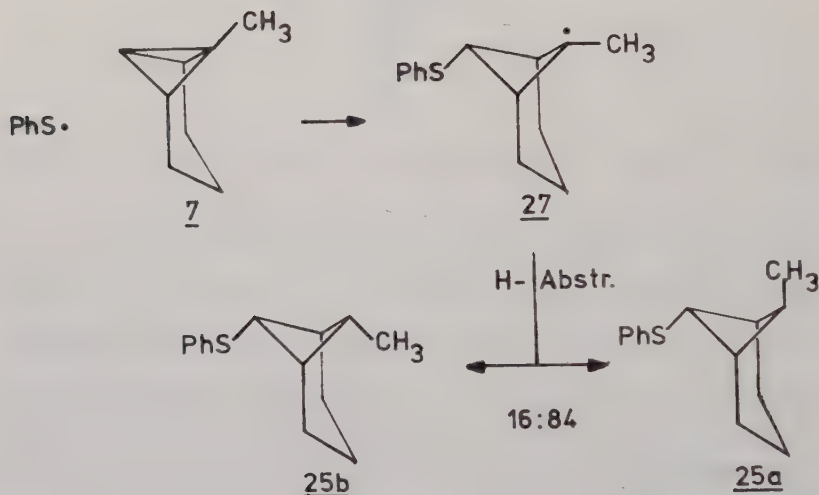


WIBERG und Mitarbeiter⁽³⁹⁾ fanden bei zahlreichen Bicyclo[2.1.1]-hexan-Derivaten, die an C5 mit elektronenanziehenden Gruppen substituiert waren, einen Unterschied in der Aufspaltung von H_a , je nachdem sich der Substituent in exo- oder endo-Position befindet. Sitzt der elektronegative Rest in exo-5-Stellung, so erscheint H_a als Triplett; befindet er sich in endo-5-Position tritt H_a als Dublett auf (Kopplung nur mit H_b). Die Kopplungskonstanten von vierzehn verschiedenen, endo-5-substituierten Verbindungen liegen im Bereich von $J_{ab} = 6.3 - 7.8$ Hz. Da bei 26 für H_a ein Dublett bei $\delta = 1.03$ mit $J = 7.0$ Hz beobachtet wird, folgt daraus die angegebene Stereochemie.

Aus der damit festgelegten Stereochemie der Additionsprodukte folgt, daß der Angriff des Thiylradikals auf die Zentralbindung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems seitlich von unten stattfindet und unter Inversion am angegriffenen Kohlenstoffatom abläuft.

Während der erste Kettenschritt der Thiylradikal-Addition hochgradig stereoselektiv ist, stabilisiert sich das Cyclobutylradikal durch Thiol-H-Abstraktion in einer nicht stereospezifischen Reaktion. Dies läßt sich am Beispiel der Umsetzung von 7 mit Thiophenol zeigen. Es wurden zwei Addukte (25a und

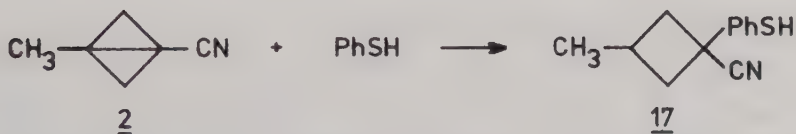
25b), die sich in der Position der Methylgruppe unterscheiden, gefunden.



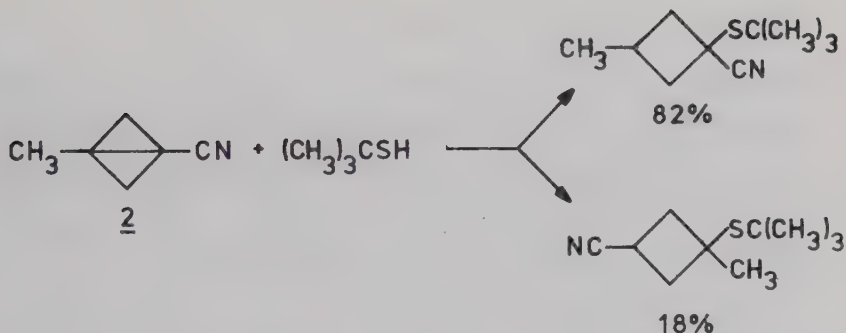
Wiederum war es das ^1H -NMR-Spektrum, das diese Aussage ermöglichte. Für die Methylgruppe des Produktgemisches erscheinen im Spektrum zwei Banden - jeweils Dubletts - im Verhältnis 84:16. Die exo/endo-Zuordnung läßt sich mit einiger Vorsicht vornehmen, wenn man unterstellt, daß das bei höherem Feld gefundene Signal der exo-Methyl-Verbindung (25a) und das bei tieferem Feld auftretende Signal der endo-Methyl-Verbindung (25b) zugeschrieben werden kann. Diese Zuordnung entspricht der bei endo-6- und exo-6-Methyl-bicyclo[3.1.1]heptan festgestellten relativen Lage der Methylprotonen-Signale⁽⁴⁰⁾.

4. Regioselektivitäten der Additionsreaktion

Die radikalische Addition von Thiophenol an den Bicyclus 2 führt in hoher Regioselektivität (mindestens 95%) zu 1-Cyan-1-phenylthio-3-methyl-cyclobutan (17).

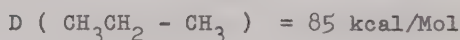
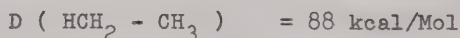


Bei der Umsetzung des gleichen Nitrils (2) mit *t*-Butylthiol⁽¹⁹⁾ wurde zu etwa einem Fünftel der *t*-Butylthioester an dem Kohlenstoff gefunden, der die Methylgruppe trägt.



Aber auch bei dieser Umsetzung greift das Thiylradikal weitaus häufiger mit Erfolg an demjenigen C-Atom an, das die Nitrilfunktion trägt. Diese - auf den ersten Blick etwas erstaunli-

che - Orientierung macht deutlich, daß die Stabilität des intermediär gebildeten Cyclobutylradikals nicht allein den dominierenden Einfluß auf die Regioselektivität des Thiylradikal-Angriffs besitzt. Dies ergibt sich umso mehr aus dem Umstand, daß gerade das Phenylthiylradikal, das gegenüber dem t-Butylthiylradikal noch zusätzlich resonanzstabilisiert ist⁽⁴¹⁾ und sich daher deutlich selektiver verhalten sollte, sich bevorzugt entgegen der Regel von MARKOWNIKOW addiert. Die MARKOWNIKOW-Regel wird hier in dem Sinn interpretiert, daß als Zwischenstufe das stabilere Radikal entstehen sollte. Sowohl die Methyl- als auch die Cyangruppe stabilisieren ein Radikalzentrum. Aus den Bindungsdissoziations-Energien^(42,43a) folgender Prozesse



läßt sich ersehen, daß eine Methylgruppe ein primäres Kohlenstoffradikal in der Größenordnung von 3 kcal/Mol, ein Cyanrest jedoch um etwa 15 kcal/Mol stabilisiert. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß dieser Stabilisierungsunterschied auch bei tertiären Kohlenstoffradikalen auftritt; daher sollte 28a gegenüber 28b energetisch deutlich begünstigt sein.

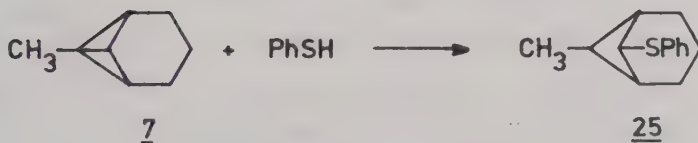
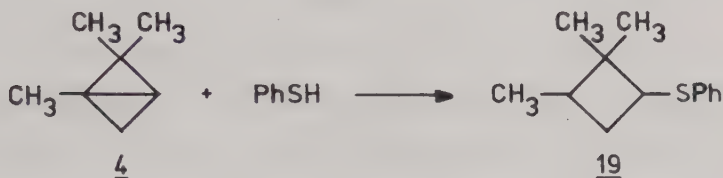


28a



28b

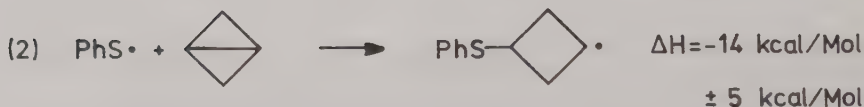
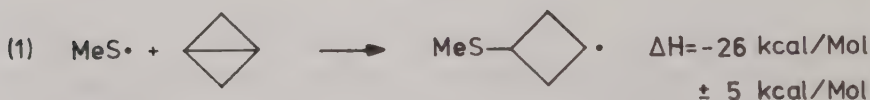
Auch die Modelle 4⁽¹⁸⁾ und 7 zeigen eine bevorzugte Additionsrichtung bei der Anlagerung von Phenylmercaptan.



Bei diesen Beispielen ist die für eine Radikaladdition zu erwartende MARKOWNIKOW-Orientierung gegeben. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch sterische Gründe für diese Regioselektivität verantwortlich sein könnten, denn in den hier angeführten Fällen greift das Thiylradikal an jenem C-Atom der gespannten Zentralbindung an, das die geringste sterische Behinderung garantiert. Es läßt sich in diesen Fällen a priori nicht entscheiden, ob die Stabilität des als Zwischenstufe auftretenden Cyclobutylradikals oder die sterische Hinderung durch den Substituenten oder beide Effekte zusammen eine Rolle spielen. Zweifellos bedarf dieser Punkt noch der Klärung.

5. Thermodynamische Aspekte

Berechnet man - die genaue Durchführung ist im Experimentalteil angegeben - die Enthalpieänderung^(41,43b,43c,44), die mit der Addition eines Thiylradikals an die gespannte Zentralbindung von Bicyclo[1.1.0]butan verbunden ist, so findet man für das Methylthiyl- und das Phenylthiylradikal folgende Werte:



Der niedrigere Wert für die Reaktion des Phenylthiylradikals in Gleichung (2) ergibt sich durch den Verlust von dessen Resonanzenergie.

Die stark ausgeprägte Exothermizität dieses Reaktionsschrittes ist ungewöhnlich für Thiylradikal-Additionen und unterscheidet sich von den Verhältnissen, wie sie etwa bei der Anlagerung solcher Radikale an die CC-Doppelbindung eines Olefins auftreten. Bei Alkenen ist die Addition nur schwach exotherm (zum Beispiel beträgt ΔH für die Anlagerung des Methylthiylradikals an Äthylen -7 kcal/Mol) und deutlich reversibel⁽⁴⁵⁾, was sich in der cis/trans-Isomerisierung disubstituierter Olefine⁽⁴⁶⁾

und negativen Gesamtaktivierungsenergien dardat. Bei Bicyclo-[1.1.0]butan dagegen dürfte die Knüpfung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung wegen der hohen Aktivierungsenergie, die die Rückreaktion erfordert, nahezu irreversibel sein.

Aufgrund der hohen negativen Reaktionsenthalpien sind die Voraussetzungen für die Anwendung des HAMMOND-Postulates⁽²¹⁾ mit Sicherheit erfüllt. Der Übergangszustand der Additionsreaktion eines Thiylradikals an die Zentralbindung eines Bicyclo[1.1.0]butans sollte daher nahe bei den Ausgangsmaterialien liegen und nur wenig oder gar nicht von der Struktur des Cyclobutylradikals und dessen Stabilisierungsmöglichkeiten profitieren. Damit wird auch verständlich, warum bei der Umsetzung von 1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan (2) mit Phenylmercaptan in hoher Regioselektivität ein Produkt mit einer der MARKOWNIKOW-Regel widersprechenden Orientierung auftritt. Es ist denkbar, daß der dabei durchlaufene Übergangszustand wegen geringerer sterischer Hinderung eine niedrigere Aktivierungsenergie besitzt. Es ist daher a priori nicht unbedingt gerechtfertigt, aus der Regiospezifität der Thiylradikal-Addition auf den Mechanismus zu schließen, wie dies bei der Thiophenoladdition an 4 angegeben wurde⁽¹⁸⁾.

Die im zweiten Reaktionsschritt zu den Endprodukten führende H-Abstraktion des Cyclobutylradikals aus dem Thiol, die in Gleichung (3) formuliert ist, verläuft ebenfalls exotherm. Die Reaktionsenthalpien für diesen Prozess lassen sich aus der Differenz der Dissoziationsenergie der Wasserstoff-Schwefel-Bindung in den Thiolen⁽⁴¹⁾ und dem Bindungsenergiegewinn bei der Bildung einer sekundären CH-Bindung^(43a) in einfacher Weise

berechnen.



$$\Delta H = -8 \text{ kcal/Mol}$$



$$\Delta H = -20 \text{ kcal/Mol}$$

Aus dem Enthalpieunterschied der H-Abstraktionsreaktion zwischen aliphatischem und aromatischem Thiol, der auf die Differenz von 12 kcal/Mol in den Dissoziationsenergien der SH-Bindungen zurückzuführen ist, folgt, daß der Kettenübertragungsschritt mit Thiophenol stärker exotherm ist und deshalb vielleicht schneller abläuft, falls eine Korrelation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der H-Abstraktion und der Enthalpie der Reaktion (3) besteht.

VI. Reaktionen der Bicyclo[2.1.0]pentane mit Thiolen

1. Synthese der Bicyclo[2.1.0]pentane

Bicyclo[2.1.0]pentan (11) wurde gemäß der Erstsynthese von CRIEGEE und RIMMELIN⁽⁴⁷⁾ durch Thermolyse von 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en erzeugt⁽⁴⁸⁾.

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan ("Quadricyclan") (12) wurde durch intramolekulare Diendimerisierung bei der Acetophenonsensibilisierten Belichtung von Bicyclo[2.2.1]heptadi-2,5-en synthetisiert⁽⁴⁹⁾.

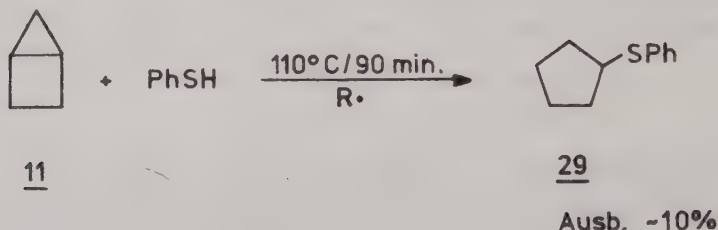
trans-Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (13) wurde durch eine elegante Dimerisierungsreaktion⁽⁵⁰⁾ von Cyclopropen⁽⁵¹⁾ an einem Molekularsieb zugänglich.

2. Produkte der Thiol-Addition

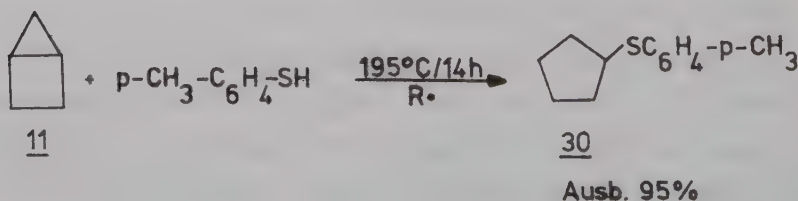
Bicyclo[2.1.0]pentan

Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich als deutlich reaktions-träger als die meisten Bicyclo[1.1.0]butane. Ein Gemisch von 11 mit Thiophenol zeigte bei Raumtemperatur nach 12 Wochen noch keinen nachweisbaren Umsatz. Dagegen lieferte 90 minütiges Erwärmen auf 110°C in Gegenwart von Dibenzoylperoxid als Radikalstarter in etwa 10%iger Ausbeute Phenylthio-cyclopentan.

Als Nebenprodukt trat Diphenyldisulfid in merklichen Mengen (30% bezogen auf den Thioäther) in Erscheinung. Daraus läßt sich ersehen, daß die Reaktivität des Bicyclus 11 so gering ist, daß das Produkt der Dimerisierungsreaktion des Phenylthiylradikals beobachtet werden kann.

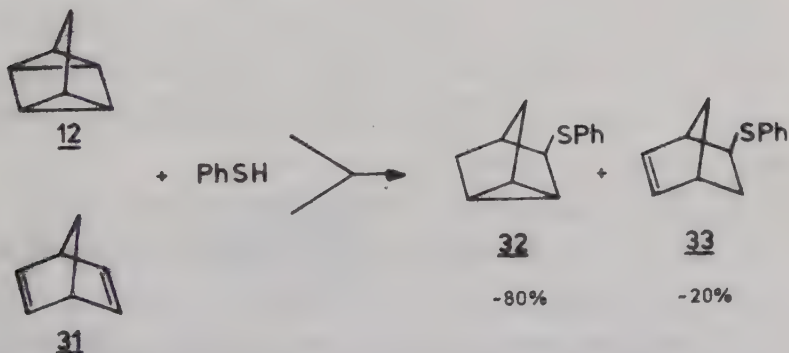


29 konnte unabhängig durch Synthese aus Bromcyclopentan und Thio-phenol in alkalischem Medium hergestellt werden⁽⁵²⁾. Dies ermöglichte die Identifizierung des aus der Umsetzung von 11 gewonnenen Produktes mit authentischem Material. Erfolgreicher verlief die Reaktion von Bicyclo[2.1.0]pentan mit p-Tolylmercaptan unter schärferen Bedingungen. Nach 14 Stunden im abgeschmolzenen Rohr bei 195°C mit Azobisisobutyronitril als Initiator isolierte man in 95%iger Ausbeute 30, das zu Vergleichszwecken auch unabhängig synthetisiert⁽⁵²⁾ wurde.



Tetracyclo[3.2.0.0²,7.0²,4]heptan

Bereits bei Raumtemperatur reagierte 12 spontan und exotherm mit Thiophenol. Die Umsetzung führt zu einem 4:1-Gemisch von 3-Phenylthio-tricyclo[2.2.1.0²,6]heptan (32) und 5-Phenylthio-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (33). Interessanterweise erhält man ein aus den gleichen Komponenten in nahezu gleichem Verhältnis zusammengesetztes Produktgemisch bei der Thiophenoladdition an Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornen)⁽⁵³⁾. Die ¹H-NMR-Spektren von auf beiden Wegen erzeugten Thioäthergemischen zeigten völlig identische Signalgruppen.



Tricyclo[4.1.0.0²,4]hexan

Der etwas Allylchlorid enthaltende Kohlenwasserstoff 13 wurde 18 Stunden unter Zusatz von Azobisisobutyronitril als Radikalstarter zusammen mit Thiophenol auf 110°C (Bad) erwärmt. Nach der Aufarbeitung konnte kein Thioladdukt des Tricyclus 13 nachgewiesen werden, es fand sich lediglich in Spuren Additionsprodukt des Phenylmercaptans an Allylchlorid.



3. Stereochemie der Radikaladdition

Die tetracyclische Verbindung 12 (Quadricyclan) ermöglicht die Festlegung der Stereochemie des Additionsschrittes eines Phenylthiylradikals an das Bicyclo[2.1.0]pentan-System, da im Addukt-radikal der gebildete Fünfring in seiner Konformation fixiert ist. Es muß zu diesem Zweck bekannt sein, ob das Phenylthiylradikal die Bicyclo[2.1.0]pentan-Zentralbindung in 12 von der endo- oder der exo-Position aus angreift.

Bei der Umlagerung des Nortricyclanradikals zu dem in 5-Stellung mit der Phenylthiogruppe substituierten Norbornenylradikal - die zum C7-substituierten Norbornenderivat führende Umlagerung wurde nicht beobachtet - ergibt sich aus demjenigen Nortricyclanradikal (35), das aus dem endo-Angriff auf 12 hervorgeht, das exo-substituierte Norbornenylradikal (34) und nach erfolgter H-Abstraktion das entsprechende Endprodukt.



Für das Norbornenderivat 33, das bei der unmittelbaren Umsetzung von Norbornadien mit Thiophenol entsteht, wurde die exo-Position des Phenylmercaptorestes bewiesen⁽⁵⁴⁾. Mit diesem Produkt war das bei der Reaktion von 12 mit Thiophenol gebildete Norbornenyl-phenyl-sulfid identisch (siehe Seite 45); es trägt den Phenylthiosubstituenten also ebenfalls in exo-Stellung. (Zusätzlich wurde noch die Identität der bei den beiden Umsetzungen entstandenen Nortricyclanaddukte durch Vergleich der entsprechenden, nach oxidativer Aufarbeitung erhaltenen Sulfone gesichert). Daraus folgt, daß der Thiylradikal-Angriff auf die gespannte σ -CC-Zentralbindung des Bicyclo[2.1.0]pentan-Systems seitlich von unten von der endo-Position aus erfolgt ("backside attack from inside the flap" ⁽⁵⁵⁾, s. Abb. 8) und unter Inversion am attackierten Kohlenstoffatom abläuft.

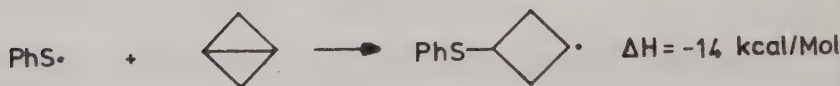
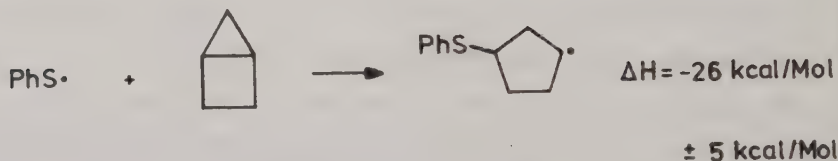


Abb. 8 Stereochemie der Phenylthiylradikal-Addition an Quadricyclan

4. Thermodynamische Gesichtspunkte

Die Addition des Phenylthiylradikals an die gespannte Zentralbindung von Bicyclo[2.1.0]pentan verläuft stärker exotherm als im Fall des Bicyclo[1.1.0]butan. (Die Berechnung dieses

Werts aus thermochemischen Daten und Gruppeninkrementen ist im Experimentalteil angegeben.)



Die größere negative Reaktionsenthalpie bei der Umsetzung von Bicyclo[2.1.0]pentan im Vergleich zu Bicyclo[1.1.0]butan ergibt sich durch die Freisetzung von mehr Ringspannungsenergie. Die Anlagerung eines Thiylradikals führt nämlich zum fast spannungsfreien (6 kcal/Mol) Fünfring, während beim Bicyclo[1.1.0]butan - das 10 kcal mehr Spannungsenergie enthält - der noch 26 kcal/Mol beinhaltende Cyclobutanring entsteht.

Die Beobachtungen bei den präparativen Umsetzungen von Thiophenol mit Bicyclo[2.1.0]pentan und Bicyclo[1.1.0]butan zeigen jetzt sehr deutlich: Die Reaktivitäten bei der Anlagerung von Schwefelradikalen korrelieren nicht in einfacher Weise mit den Reaktionsenthalpien dieser Additionen.

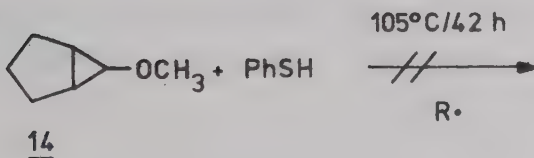
VII. Umsetzungsversuch eines Bicyclo[3.1.0]hexan-derivats mit
Thiophenol

1. Synthese

6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan (14) wurde nach SCHÖLLKOPF und PAUST⁽⁵⁶⁾ aus Cyclopenten durch Umsetzung mit Dichlormethyl-methyläther und Methyllithium gewonnen.

2. Umsetzungsversuch mit Thiophenol

Bicyclus 14 wurde mit einer äquimolaren Menge Thiophenol 42 Stunden unter mehrfacher Zugabe von Dibenzoylperoxid auf 105°C (Bad) erwärmt. Nach der Abtrennung des Thiols ließ sich bei der destillativen Aufarbeitung kein Additionsprodukt nachweisen.



VIII. Reaktivitätsvergleiche

1. Allgemeines

Das Hauptgewicht der vorliegenden Untersuchung war den Reaktivitätsunterschieden bei der Additionsreaktion von Thiylradikalen an gespannte σ -CC-Bindungen in bi- und polycyclischen Kohlenwasserstoffen gewidmet. Um neben den - bei den einzelnen Umsetzungen beobachteten - qualitativen Unterschieden auch quantitative Einblicke zu erhalten, wurde die bei Radikaladditionen bewährte Konkurrenzmethode angewandt, die zwar keine absoluten Kinetikdaten liefert, aber die - häufig nur interessierenden - relativen Geschwindigkeitskonstanten ergibt und dadurch die Unterschiede in den Aktivierungsenergien sichtbar macht.

2. Die Konkurrenzkinetikmethode

Für zwei um das gleiche Radikal $R\cdot$ konkurrierende Substrate A und B ergeben sich bei der Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von A beziehungsweise B folgende Differentialgleichungen:

$$(1) \quad \frac{d[A]}{dt} = k_A \cdot [A][R\cdot]^n$$

$$(2) \quad \frac{d[B]}{dt} = k_B \cdot [B][R\cdot]^n$$

In den Gleichungen (1) und (2) ist die Annahme enthalten, daß die Reaktion bezüglich A und B jeweils erster Ordnung, und bezüglich des Radikals in beiden Fällen gleicher Ordnung ist; weiterhin muß die Reaktion irreversibel sein⁽⁵⁷⁾. Nach der Division der Gleichungen (1) und (2) und anschließender Integration erhält man für das Verhältnis der individuellen Geschwindigkeitskonstanten - die Konkurrenzkonstante k_K - folgenden Ausdruck:

$$(3) \quad k_K = \frac{k_A}{k_B} = \frac{\ln(A/A_0)}{\ln(B/B_0)}$$

A_0, B_0 = Anfangskonzentrationen

A, B = Konzentrationen nach einem Zeitintervall

Falls die Konzentrationen von A und B zu Beginn der Umsetzung mit einem Radikal und zu einem beliebigen Zeitpunkt danach - aus praktischen Gründen meist nach Beendigung der vollständigen Reaktion - bekannt sind, läßt sich die Konkurrenzkonstante berechnen.

3. Bestimmung der Konkurrenzkonstanten

a) Wahl der Standardpartner

Als Bezugspartner für die Messungen der relativen Additions- geschwindigkeit von Thiylradikalen an gespannte σ -CC-Bindungen wurde Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (5) eingesetzt. Die Wahl des

Mercaptans fiel auf Thiophenol, weil das resonanzstabilisierte⁽⁴¹⁾ Phenylthiylradikal die ausgeprägteste Selektivität und die größten Geschwindigkeitsunterschiede beim Additionsschritt erwarten ließ.

b) Experimentelle Durchführung

Zu einem thermostatisierten Gemisch von Tricyclus 5 und der zu messenden carbocyclischen Verbindung - zumeist ohne Lösungsmittel - wurde unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß Thiophenol langsam tropfenweise zugegeben. Die Molmenge des zugefügten Mercaptans war dabei geringer als die desjenigen Kohlenwasserstoffs, der in geringerer Konzentration vorlag, um für die gesamte Reaktion Konkurrenzbedingungen zu gewährleisten. Das Verhältnis der beiden Komponenten mit gespannter σ -CC-Bindung wurde im Fall kleiner Konkurrenzkonstanten etwa äquimolar gehalten. Bei größeren Geschwindigkeitsunterschieden wurde manchmal ein Überschuß der langsamer reagierenden Verbindung eingesetzt. Die Analytik der Substanzen nach der vollständig abgelaufenen Konkurrenzreaktion wurde - den experimentellen Möglichkeiten entsprechend - entweder mittels Gaschromatographie oder durch Integration der ¹H-NMR-Spektren durchgeführt. Dabei wurden in einigen Fällen die Molmengen der eingesetzten Alicyclen, häufig die Molmengen der beim Konkurrenzexperiment gebildeten Thioäther oder deren Konzentrationsverhältnis bestimmt und daraus die Konzentrationen der Ausgangsverbindungen unter der Annahme vollständiger Thioladdition errechnet. Die Konkurrenzkonstante wurde dann nach der oben angegebenen Formel bestimmt und eine vorsichtige Fehlerabschätzung

vorgenommen.

c) Konkurrenzkonstanten der Phenylthiylradikal-Addition

Bicyclo[1.1.0]butan (1)

Das Konkurrenzexperiment mit Thiophenol wurde bei -78°C in ätherischer Lösung durchgeführt. Das Verhältnis der gebildeten Thioäther wurde durch gaschromatographische Analyse bestimmt. Die Konkurrenzkonstante berechnet sich zu:

$$k_K \left[\frac{\text{Bicyclo[1.1.0]butan (1)}}{\text{Bicyclo[2.2.0]hexan (5)}} \right] = 2.4 \quad (\pm 0.3)$$

Die relativ großen Fehlergrenzen berücksichtigen die Anwesenheit eines nicht exakt bestimmten Anteils von Cyclobuten (etwa 4%), das bei der Synthese von Bicyclo[1.1.0]butan als Nebenprodukt entsteht, beim Konkurrenzexperiment.

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (10)

Das Konkurrenzexperiment wurde bei 0°C ohne Lösungsmittel ausgeführt. Das Verhältnis der gebildeten Thioäther wurde durch ^1H -NMR-Integration ermittelt. Das bei der direkten Umsetzung von Tricyclus 10 mit Thiophenol zu etwa 15% gebildete Nebenprodukt konnte gaschromatographisch in sehr geringer Konzentration ($<1\%$) nachgewiesen werden.

$$k_K \left[\frac{\text{Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (10)}}{\text{Bicyclo[2.2.2]oct-2-en (5)}} \right] = 0.065 \quad (\pm 0.001)$$

Eine ähnlich niedrige Konkurrenzkonstante wurde auch für die Addition von Essigsäure an ein Gemisch von 10 und 5 gefunden. Das Verhältnis der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe nach der Konkurrenzreaktion wurde durch gaschromatographische Analyse bestimmt. (Es wurde keine Produktanalyse durchgeführt.)

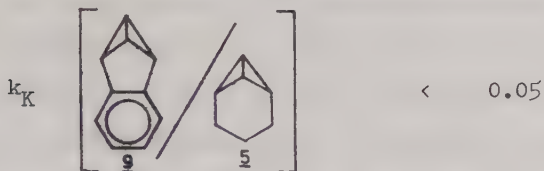
$$k_K \left[\frac{\text{Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (10)}}{\text{Bicyclo[2.2.2]oct-2-en (5)}} \right] = 0.033 \quad (\pm 0.003)$$

für die Addition von Essigsäure

3,4-Benzo-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en (9)

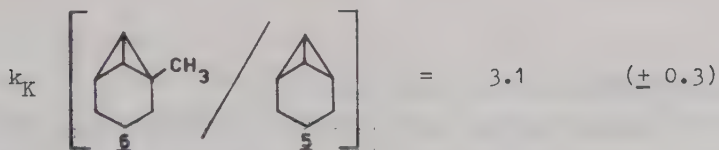
Das Konkurrenzexperiment wurde bei 0°C in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt. Da sich die für eine ¹H-NMR-Analyse geeigneten Signale überlagern, wurde Methylenchlorid als Standard zugesetzt und die Summe aus nicht umgesetztem Naphtovalen und Norpinyphenylsulfid gegen diesen Standard gemessen. Die Analyse schließt mit Sicherheit einen mehr als 10%igen Umsatz von 9 aus. Daraus läßt sich eine obere Grenze für den Wert der Konkurrenzkonstante errechnen. Da beim direkten Umsetzungsversuch von 9 mit Thiophenol kein Additionsprodukt nachgewiesen werden konnte, liegt der genaue Wert wahrschein-

lich deutlich unter dieser Schwelle.



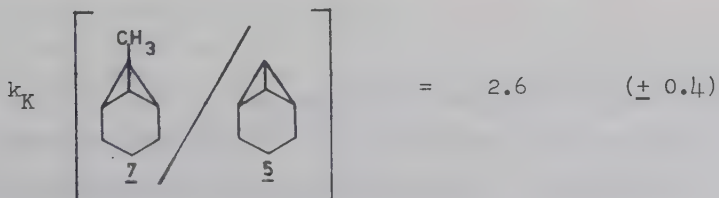
2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (6)

Die Konkurrenzumsetzung wurde bei 0°C ohne Lösungsmittel durchgeführt. Man bestimmte das Produktverhältnis der Thioäther durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums. Für die Konkurrenzkonstante ergibt sich daraus folgender Wert:



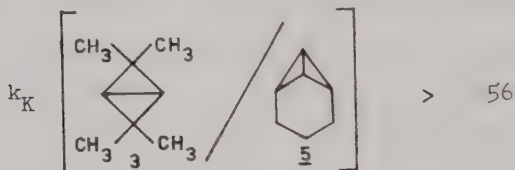
1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7)

Das Konkurrenzexperiment wurde bei 0°C vorgenommen. Das Verhältnis der beiden aus 7 entstandenen Thioäther gegenüber Norpinyl-phenyl-sulfid wurde durch ¹H-NMR-Integration ermittelt.



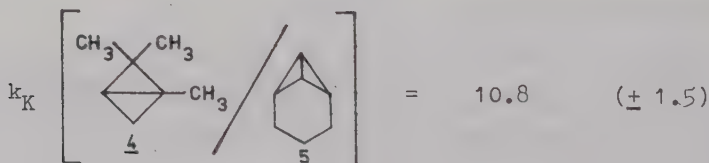
2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo[1.1.0]butan (3)

Das Konkurrenzexperiment wurde bei 0°C durchgeführt. Das Mengenverhältnis der gebildeten Sulfide wurde durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums bestimmt. Für die Konkurrenzkonstante wird eine untere Grenze angegeben, da möglicherweise wegen der raschen Polymerisation von 3 dessen effektive Konzentration geringer als die eingewogene war, oder sich während der Umsetzung durch diese Nebenreaktion verringerte.



1,2,2-Trimethyl-bicyclo[1.1.0]butan (4)

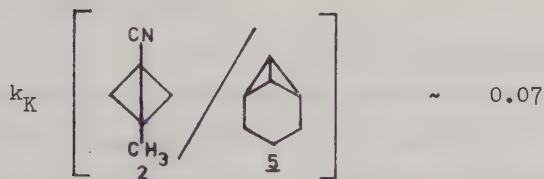
Die Konkurrenzreaktion wurde bei 0°C ausgeführt. Das Verhältnis der entstandenen Thioäther wurde mittels ¹H-NMR-Integration analysiert.



1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan (2)

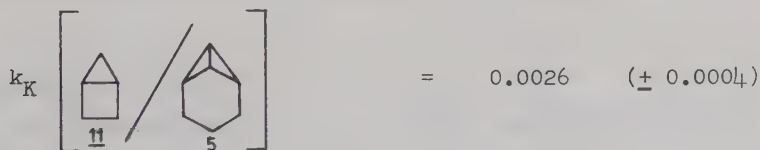
Die Konkurrenzumsetzung wurde bei 0°C durchgeführt. Das Konzentrationsverhältnis von 2 und 5 nach der Reaktion mit Thio-phenol wurde mit Hilfe analytischer Gaschromatographie be-

stimmt. Dabei traten in geringem Ausmaß Zersetzungsprodukte auf. Daher kann für die Konkurrenzkonstante nur ein Näherungswert angegeben werden.



Bicyclo[2.1.0]pentan (11)

Die Konkurrenzreaktion wurde bei 0°C unter Zusatz von Benzol als Standard ausgeführt. Die Molmenge des gebildeten Cyclopentyl-phenyl-sulfids wurde gegen Cyclobutyl-phenyl-sulfid als Bezugssubstanz gaschromatographisch bestimmt. Ebenfalls durch analytische Gaschromatographie wurde die verbliebene Konzentration von 5 gegen den Benzolstandard ermittelt.



Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (12)

Das Konkurrenzexperiment fand bei 0°C statt. Die Restmengen von 12 und 5 wurden bei 60 Torr und 40°C (Bad) aus dem Reaktionsgemisch in eine auf -78°C gekühlte Vorlage einkondensiert. Ihr Verhältnis wurde durch ¹H-NMR-Integration ermittelt.



d) Konzentrationsseinfluß

Um den Einfluß unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse auf die Konkurrenzkonstante - mit einer derartigen Abhängigkeit muß bei Reaktionsgeschwindigkeiten in der Nähe des Diffusionslimits gerechnet werden - feststellen zu können, wurde die Konkurrenzreaktion von 6 (2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) und 5 (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) mit Thiophenol bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der polycyclischen Kohlenwasserstoffe untersucht.

Tab. 3 Konkurrenzkonstanten der Umsetzung von 2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (6) / Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (5) mit Thiophenol bei 0°C unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen 6/5

Verhältnis <u>5/6</u>	k_K (<u>6/5</u>)
1.02	3.0 $\pm$ 0.4
2.59	3.1 $\pm$ 0.3
9.55	3.4 $\pm$ 0.5

Es zeigt sich bei den gefundenen Konkurrenzkonstanten keine signifikante Abweichung, eine Diffusionskontrolle ist nicht erkennbar. Die Additionsgeschwindigkeit des Phenylthiylradikals dürfte daher in allen untersuchten Reaktionen, von denen nur

zwei (die Additionen an 3 und 4) noch etwas schneller als diejenige an 6 ablaufen, unter dem Diffusionslimit liegen.

e) Temperatureinfluß

Ein Experiment zur Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstante wurde ebenfalls mit dem Konkurrenzpaar 6/5 durchgeführt. Für die Umsetzung mit Thiophenol bei 78°C in Toluol ergab sich nur eine geringfügige Erniedrigung des Werts gegenüber dem bei 0°C ohne Lösungsmittel erhaltenen.

k_K (<u>6/5</u> , PhSH, 78°C, Toluol)	=	2.6	($\pm$ 0.2)
k_K (<u>6/5</u> , PhSH, 0°C, kein LM)	=	3.1	($\pm$ 0.3)

"Anormale" Temperatureinflüsse auf die Konkurrenzexperimente, wie sie jüngst von GIESE⁽⁵⁸⁾ an Selektivitäten von Alkylradikalen in einem speziellen Kompetitionssystem gezeigt wurden, sind daher unwahrscheinlich.

f) Einfluß des Thiols

Die Konkurrenzreaktion 6/5 wurde auch mit t-Butylthiol anstelle von Thiophenol bei 0°C untersucht.

k_K (<u>6/5</u> , t-BuSH, 0°C)	=	2.4	($\pm$ 0.2)
k_K (<u>6/5</u> , PhSH, 0°C)	=	3.1	($\pm$ 0.3)

Der Vergleich der Konkurrenzkonstanten zeigt erwartungsgemäß eine etwas verminderte Selektivität des aliphatischen Mercaptans im Vergleich zum aromatischen Thiol.

g) Zusammenfassende Darstellung der Konkurrenzkonstanten

In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die mit dem Standard-Konkurrenzpartner Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Addition eines Phenylthiylradikals an gespannte σ -CC-Zentralbindungen alicyclischer Systeme zusammengefaßt.

Tab. 4 Relative Geschwindigkeitskonstanten der Phenylthiylradikal-Addition an gespannte σ -CC-Zentralbindungen alicyclischer Verbindungen

Verbindung	k_{rel}	Δk_{rel} (Fehler)	Temperatur (°C)	Lösungsmittel
 <u>5</u>	≈ 1.00	-	-	-
 <u>1</u>	2.4	± 0.3	-78	(C ₂ H ₅) ₂ O
 <u>10</u>	6.5×10^{-2}	$\pm 0.1 \times 10^{-2}$	0	-
 <u>2</u>	$< 5 \times 10^{-2}$	-	0	CCl ₄
 <u>6</u>	3.1	± 0.3	0	-

Verbindung	k_{rel}	Δk_{rel} (Fehler)	Tempera- tur ($^{\circ}\text{C}$)	Lösungs- mittel
 <u>7</u>	2.6	± 0.4	0	-
 <u>3</u>	>56	-	0	-
 <u>4</u>	11	± 1.5	0	-
 <u>2</u>	$\sim 7 \times 10^{-2}$	-	0	-
 <u>11</u>	2.6×10^{-3}	$\pm 0.4 \times 10^{-3}$	0	-
 <u>12</u>	1.6×10^{-1}	$\pm 0.2 \times 10^{-1}$	0	-

4. Phänomenologische Diskussion

Am auffälligsten sind wohl die Unterschiede in den Konkurrenzkonstanten beim Vergleich von 5, 9 und 10. Obwohl die strukturelle Veränderung nur darin besteht, daß die - das Bicyclo-[1.1.0]butan-System zusätzlich überspannende - Brücke sukzessiv verkürzt wird und dadurch der Diederwinkel zwischen den beiden

Cyclopropanringen verkleinert wird, zeigt sich parallel dazu eine fallende Tendenz in der Reaktivität, die also nicht in einfacher Weise mit der Ringspannung korreliert.

Der Einfluß der Methylsubstitution in 1- oder 2-Stellung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit bedingt im allgemeinen nur eine geringe Zunahme der Additionsgeschwindigkeit des Phenylthiylradikals, wie der Vergleich von 6 und 7 mit 5, oder von 4 mit 1 zeigt; lediglich das tetra-Methyl-substituierte Derivat 3 weist einen ausgeprägteren geschwindigkeitserhöhenden Effekt auf, der überraschend ist.

An Verbindung 2 kann man sehen, daß eine Cyanfunktion an der gespannten Zentralbindung des Bicyclo[1.1.0]butan die Reaktionsfreudigkeit um mehr als eine Zehnerpotenz herabsetzt.

Bicyclo[2.1.0]pentan (11) reagiert von allen gemessenen Alicyclen weitaus am trügsten; diese Umsetzung ist jedoch stärker exotherm als die des Bicyclo[1.1.0]butan (1) (siehe Seite 48). Natürlich besteht zwischen der Reaktionsenthalpie und der Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung kein direkter Zusammenhang; dennoch ist es für die "chemische Intuition" offenbar verlockend, anzunehmen, daß die Brechung einer gespannten σ -CC-Bindung von der dabei freigesetzten Ringspannungsenergie profitiert. Der Vergleich von 1 und 11 zeigt klar, daß diese Annahme im vorliegenden Fall nicht zutrifft.

Erstaunlicherweise reagiert 12, das zwei Zentralbindungen eines Bicyclo[2.1.0]pentan-Systems - bei cis-Anordnung der zwei Cyclopropanringe - aufweist, etwa sechszigmal schneller als 11. Die Beschleunigung läßt sich also nicht allein auf einen statistischen Faktor zurückführen. Dagegen verhält sich

Tricyclus 13, der ebenfalls zwei Bicyclo[2.1.0]pentan-Zentralbindungen - jedoch bei trans-Stellung der Cyclopropaneinheiten - enthält, sehr reaktionsträge, wie sich beim direkten Umsetzungsversuch mit Thiophenol zeigte. (Ein Konkurrenzexperiment wurde nicht durchgeführt.)

Im folgenden Teil soll der Versuch unternommen werden, die bei den Thiol-Additionen an gespannte σ -CC-Bindungen erhaltenen, teils recht überraschenden Ergebnisse auf theoretischer Basis zu interpretieren.

IX. Theoretische Deutung

1. Anwendung der Störungstheorie auf chemische Probleme

a) Allgemeine Anmerkungen

Die Störungstheorie, eine der klassischen Methoden der Quantenmechanik⁽⁵⁹⁾, hat sich in den letzten Jahren als aussichtsreiches Hilfsmittel bei der Behandlung intermolekularer Reaktivitätsprobleme erwiesen⁽⁶⁰⁾. Eine wichtige Voraussetzung dafür war die Möglichkeit, mit Hilfe semiempirischer oder ab-initio SCF-MO-Rechenverfahren⁽⁶¹⁾ hinreichend präzise Wellenfunktionen und Orbitalenergien von Molekülen zu erhalten. Die störungstheoretische Behandlung von chemischen Reaktionen umgeht die direkte Berechnung des Übergangszustandes und verwendet stattdessen die Wechselwirkung (Störung) von Grundzustandsfunktionen der Reaktanten, um zu Aussagen zu gelangen; im einfachsten Fall werden nur die Grenzorbitale herangezogen. Dieser Ansatz ist besonders dann gerechtfertigt, wenn die betrachteten Umsetzungen über einen frühen Übergangszustand verlaufen. Nach dem Hammond-Postulat⁽²¹⁾ sollten also exotherme Reaktionen besonders gut für dieses Verfahren geeignet sein.

Durch die Anwendung der "generalized perturbation theory"⁽⁶²⁾ konnten bereits beachtliche Erfolge erzielt werden, wenn es darum ging, bei bestimmten Reaktionstypen den Ort des Angriffs, die Stereochemie, Regioselektivitäten und Reaktivitätsabstufungen qualitativ abzuschätzen. Beispiele hierfür bieten 1,3-dipolare Cycloadditionen⁽⁶³⁾ und die DIELS-ALDER-Reaktion⁽⁶⁴⁾.

b) Anwendung auf die Thiylradikal-Addition an Bicyclo[n.1.0] -
alkane

Die deutliche Exothermie der Addition eines Thiylradikals an die σ -CC-Zentralbindung eines polycyclischen Kohlenwasserstoffs bietet gemäß dem HAMMOND-Postulat⁽²¹⁾ die Gewähr für einen frühen Übergangszustand der Reaktion. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der Störungstheorie erfüllt. Für die im folgenden beabsichtigte, im wesentlichen rein qualitative Beschreibung dürfte die Berücksichtigung der Grenzorbitale, deren Wechselwirkung im allgemeinen den größten energetischen Effekt erbringt, ausreichen. Bei der Interaktion eines Radikals mit einem "closed shell"- System sind folgende Wechselwirkungen zwischen den Grenzorbitalen zu berücksichtigen:

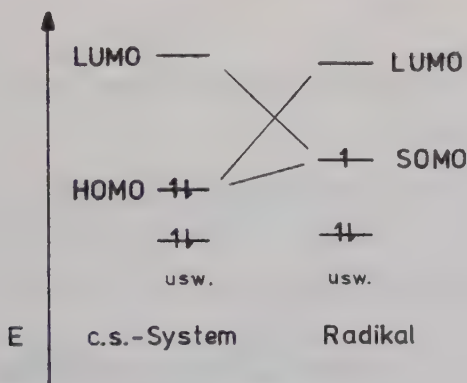
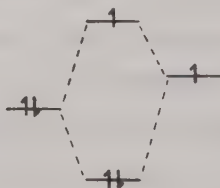


Abb. 9 Grenzorbital-Wechselwirkungsschema eines closed-shell-Systems mit einem Radikal

Thiylradikale sind gemäß chemischer Erfahrung elektrophile Ra-

dikale⁽³⁵⁾. Die dominierende Wechselwirkung sollte daher zwischen dem HOMO des Kohlenwasserstoffs und dem SOMO ("singly occupied molecular orbital") des Schwefelradikals stattfinden. Dies wird auch durch die Betrachtung der entsprechenden Orbitalenergien (siehe Abschnitt 4) bestätigt. Da drei Elektronen von dieser Störung betroffen sind, ist der Energiegewinn geringer als bei einer HOMO-LUMO-Mischung mit zwei beteiligten Elektronen, da ein Elektron in der antibindenden Kombination untergebracht werden muß, wobei die Orbitalenergien als gleichbleibend angenommen sind.



Der Energiegewinn 2. Ordnung aus einer derartigen Orbital-Wechselwirkung ist proportional zu:

$$\Delta E \sim \frac{H_{H,S}^2 (c_{iH} c_{jS})^2}{e_H - e_S}$$

$H_{H,S}$ = Störungsintegral

c_{iH}, c_{jS} = Orbitalkoeffizienten des HOMO bzw. SOMO an den wechselwirkenden Zentren

e_H, e_S = Orbitalenergien des HOMO bzw. SOMO

Je größer dieser Energiegewinn ΔE für die Kombination eines Thiylradikals mit einem polycyclischen Kohlenwasserstoff aus-

fällt, umso niedriger sollte der Aktivierungsenergiebedarf der Reaktion sein. Bei den durchgeführten Konkurrenzexperimenten wurde stets das Phenylthiylradikal eingesetzt; e_S und c_{jS} sind daher Konstanten. Zur weiteren Vereinfachung sei noch angenommen, daß sich $H_{H,S}$ und c_{iH} bei der Variation des alicyclischen Kohlenwasserstoffs nicht wesentlich verändern. Es gilt dann:

$$\Delta E \sim \frac{K_1}{e_H - K_2}$$

$$K_1, K_2 = \text{Konstanten}$$

Wegen der inversen Proportionalität zwischen der Aktivierungsenergie E_A und der Wechselwirkungsenergie ΔE , sowie mit Hilfe der ARRHENIUS-Gleichung $\ln k = \ln A - E_A/RT$ läßt sich schreiben:

$$\ln k \sim \ln A - \frac{1}{RT} \cdot \frac{e_H - K_2}{K_1}$$

Auf ein Konkurrenzsystem angewandt erhält man hieraus unter der Voraussetzung, daß in erster Näherung die Häufigkeitsfaktoren A von gleicher Größe sind, folgende Beziehung:

$$\ln \frac{k}{k_O} \sim - \frac{1}{RT} \cdot \frac{e_H - K_2 - e_{Ho} + K_2}{K_1} = - \frac{e_H - e_{Ho}}{K_O}$$

$$K_O = K_1 \cdot RT$$

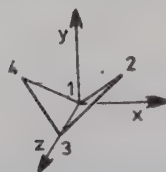
Es ergibt sich also eine lineare Beziehung zwischen der Konkur-

renzkonstante eines alicyclischen Systems und seiner HOMO-Energiedifferenz zur Bezugsverbindung. Mit einigem Optimismus läßt sich daher, falls keine zusätzlichen singulären sterischen Einflüsse das Bild verfälschen, eine angenähert lineare Korrelation der kinetischen Daten mit den HOMO-Energien - die sich durch Bestimmung des ersten Ionisationspotentials nach KOOPMANS' Theorem⁽⁶⁵⁾ experimentell approximieren lassen - der untersuchten Carbocyclen erhoffen.

2. Die HOMO's der Bicyclo[n.1.0]alkane

a) Bicyclo[1.1.0]butan

Die bisher ausführlichsten theoretischen Untersuchungen^(66,67) des Bicyclo[1.1.0]butan mit Hilfe von ab-initio-Verfahren bestätigen den ungewöhnlichen Charakter der Zentralbindung. Für diese Bindung wurde durch eine MULLIKEN-Populationsanalyse eine $sp^{2.4,3}$ - Hybridisierung (96% p-Charakter) ermittelt⁽⁶⁷⁾. Das HOMO des Bicyclo[1.1.0]butan ist weitgehend mit dieser Zentralbindung identisch, da die mit Abstand größten Koeffizienten des HOMO von zwei 2p-Orbitalen der beiden beteiligten Kohlenstoffatome stammen⁽⁶⁸⁾:



a.o.	a.o.-Koeffizient des HOMO (STO-3G)
$2p(y)_{C1}$	- 0.4148
$2p(y)_{C3}$	- 0.4148
$2p(z)_{C1}$	0.4292
$2p(z)_{C3}$	- 0.4292

Die folgende Abbildung 10, die das HOMO des Bicyclo[1.1.0]butan nach der Darstellung von JÖRGENSEN und SALEM⁽⁶⁹⁾ zeigt, möge dies verdeutlichen.

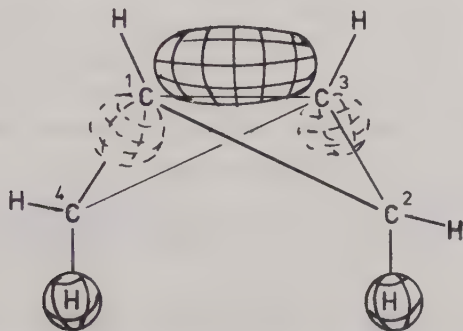


Abb. 10 HOMO des Bicyclo[1.1.0]butan in der Darstellung nach JÖRGENSEN und SALEM⁽⁶⁹⁾

Dabei stehen die Hybridorbitale, die die Zentralbindung bilden, in einem Winkel von 31° zum C1-C3-Bindungsvektor⁽⁶⁷⁾, wie dies Abbildung 11 zeigt.

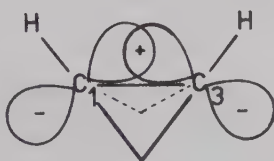


Abb. 11 HOMO des Bicyclo[1.1.0]butan nach NEWTON und SCHULMAN⁽⁶⁷⁾

Daraus ist ersichtlich, daß sich sowohl über der Zentralbindung, als auch seitlich darunter, eine hohe Elektronendichte befindet. Die Energie des Bicyclo[1.1.0]butan-HOMO, die sich aus der ab-initio-Berechnung ergibt⁽⁶⁸⁾, und das erste Ionisationspotential des Moleküls, das durch Photoelektronenspektroskopie be-

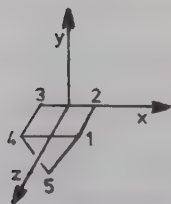
stimmt wurde⁽⁷⁰⁾, besitzen folgende Werte:

	E_{HOMO} (STO-3G)	1. I.P.
Bicyclo[1.1.0]butan	- 8.19 eV	9.14 eV

Es sei darauf hingewiesen, daß die Übereinstimmung von Ionisationspotentialen mit Orbitalenergien bei Verwendung eines STO-3G Basissatzes generell nicht übermäßig gut ist.

b) Bicyclo[2.1.0]pentan

Die Bindungsverhältnisse bezüglich der Zentralbindung im Bicyclo[2.1.0]pentan sind denjenigen im Bicyclo[1.1.0]butan sehr ähnlich. Die gespannte σ -CC-Bindung zwischen C1 und C4 ist ebenfalls weitgehend mit dem HOMO identisch; jedoch sind die zur Zentralbindung und zur Cyclobutanebene senkrecht stehenden 2p-Orbitale mit einem kleineren Koeffizienten beteiligt. Die Bindung ist daher nicht so stark zur C1-C4-Achse gewinkelt, wie dies im Bicyclo[1.1.0]butan der Fall ist. Hierdurch erhält die C1-C4-Verknüpfung mehr $2p(x)$ - $2p(x)$ - σ -Charakter; die π -Natur dieser Bindung ist geringer, wie sich aus den folgenden HOMO-Koeffizienten ablesen läßt:



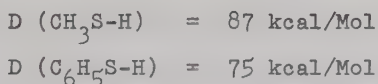
a.o.	a.o.-Koeffizient des HOMO ⁽⁶⁸⁾ (STO-3G)
$2p(x)_{C1}$	0.5125
$2p(y)_{C1}$	- 0.2688
$2p(x)_{C4}$	- 0.5125
$2p(y)_{C4}$	- 0.2688

Der Vergleich der ersten Ionisationspotentiale zeigt, daß das HOMO des Bicyclo[2.1.0]pentan energetisch tiefer liegt als dasjenige des Bicyclo[1.1.0]butan.

	<u>1. I.P.</u>
Bicyclo[1.1.0]butan	9.14 eV
Bicyclo[2.1.0]pentan	9.55 eV

3. SOMO's der Thiylradikale

Man darf wohl annehmen, daß sich das ungepaarte Elektron eines Thiylradikals in einem p-Orbital befindet, also ein π -Radikal vorliegt. Einen indirekten Beweis dafür liefert der Vergleich der Dissoziationsenergien⁽⁴¹⁾ der HS-Bindung im Methyl- und im Phenylmercaptan.



Die deutliche Verringerung des Werts beim aromatischen Thiol läßt sich bequem durch konjugative Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem π -System des Benzolringes erklären.

PALMER und LOSSING⁽⁷¹⁾ haben mit der electron-impact-Methode die ersten Ionisationspotentiale von $\text{HS}\cdot$, $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tab. 5 Erste Ionisationspotentiale⁽⁷¹⁾ einiger Thiylradikale

Radikal	1. I.P. (eV)
HS•	10.50 ± 0.1
CH ₃ S•	8.06 ± 0.1
C ₆ H ₅ S•	8.63 ± 0.1

Die Berechnung der SOMO-Energien von Thiylradikalen mittels ab-initio-Methoden erscheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch als zu ungenau, um für chemische Argumentationen geeignet zu sein.

4. Konsequenzen für die Grenzorbital-Wechselwirkung

Ein Vergleich der Ionisationspotentiale des Phenylthiylradikals mit denjenigen von Bicyclo[1.1.0]butan, Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan und Bicyclo[2.1.0]pentan zeigt, daß aufgrund der energetischen Situation vorzügliche Bedingungen für eine Grenzorbital-Wechselwirkung gegeben sind.

Verbindung	1. I.P. (eV)
PhS•	8.63
 1	9.14
 5	8.93
 11	9.55

SOMO (Thiylradikal) - LUMO (Kohlenwasserstoff) - Interaktionen sind wegen der hohen Energiedifferenzen zwischen den HOMO's und LUMO's der Alicyclen (im Bicyclo[1.1.0]butan 18,8 eV⁽⁶⁹⁾, im Bicyclo[2.1.0]pentan 23,6 eV⁽⁶⁸⁾) ohne Bedeutung. Auch der Abstand zu den nächsten, tieferliegenden besetzten Molekülorbitalen der carbocyclischen Kohlenwasserstoffe liegt in einer Größenordnung (etwa 3 - 4 eV), die einen merklichen Einfluß als wenig wahrscheinlich erscheinen läßt; zudem ist die Symmetrie dieser Orbitalfunktionen für einen Angriff auf die Zentralbindung ungeeignet.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bei den folgenden Diskussionen für die generelle Argumentation die experimentellen Ionisationsenergien verwendet werden. Die berechneten HOMO-Energien werden nur zur Differenzierung zwischen einzelnen Molekülen herangezogen, in der Annahme, daß Trends in den Berechnungen richtig wiedergegeben werden. Eine zuverlässige Übereinstimmung der berechneten HOMO-Energien mit den ersten Ionisationspotentialen in quantitativer Hinsicht ist - zumal beim STO-3G-Basisatz - nicht gegeben.

5. Konsequenzen aus der Grenzorbital-Wechselwirkung

a) Reaktivitätsvergleich Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan/ Bicyclo[2.1.0]pentan

Die - im Verhältnis zu Bicyclo[2.1.0]pentan - um einen Faktor von 380 erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-

heptan für die Umsetzung mit einem Phenylthiylradikal findet nunmehr bei der Betrachtung der Energieunterschiede der Kohlenwasserstoff-HOMO's eine plausible Deutung. Infolge der erheblich größeren Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital im Bicyclo[2.1.0]pentan und dem SOMO des aromatischen Thiylradikals gegenüber dem HOMO des Tricyclus ist der - die Aktivierungsenergie senkende - Energiegewinn aus der entsprechenden Orbitalinteraktion geringer. Dieser energetische Effekt macht sich durch eine herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar.

Verbindung	$\Delta I.P.^{a)}$	$k_{rel}^{b)}$
 <u>5</u>	0.30 eV	380
 <u>11</u>	0.92 eV	1.0

a) zwischen dem 1. Ionisationspotential des Kohlenwasserstoffs und dem 1. Ionisationspotential des Phenylthiylradikals

b) der Additionsgeschwindigkeit des Phenylthiylradikals an die Zentralbindung

Es läßt sich also empirisch eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Addition eines Phenylthiylradikals an eine gespannte σ -CC-Bindung von der HOMO-Energie des entsprechenden Alicyclus feststellen, wie sie aufgrund störungstheoretischer Überlegungen zu erwarten ist.

b) Substituenteneffekte in der Bicyclo [1.1.0] butan-Reihe

In der folgenden Tabelle 6 sind die ersten Ionisationspotentiale zusammen mit den relativen RG-Konstanten bei der Phenylthiylradikal-Addition für die gemessenen Bicyclo [1.1.0] butan-derivate angegeben.

Tab. 6 Erste Ionisationspotentiale (aus den Photoelektronenspektren) und relative RG-Konstanten der Phenylthiylradikal-Addition einiger substituierter Bicyclo [1.1.0] butane

Verbindung	1. I.P.(eV)	k_{rel}
 <u>5</u>	8.93	1.00
 <u>1</u>	9.14	2.4
 <u>2</u>	9.37	0.07
 <u>3</u>	8.50	56
 <u>6</u>	8.62	3.1
 <u>7</u>	8.53	2.6
 <u>10</u>	9.43	0.065

In Abbildung 12 ist $\lg(k_{\text{rel}})$ der Phenylthiylradikal-Addition gegen das 1. Ionisationspotential aufgetragen. Dabei sind die Werte k_{rel} von 2 und 7 statistisch mit einem Faktor von 2 korrigiert, da der Angriff des Thiylradikals bei diesen Verbindungen nur von einer Seite her unter vergleichbaren sterischen Bedingungen erfolgen kann.

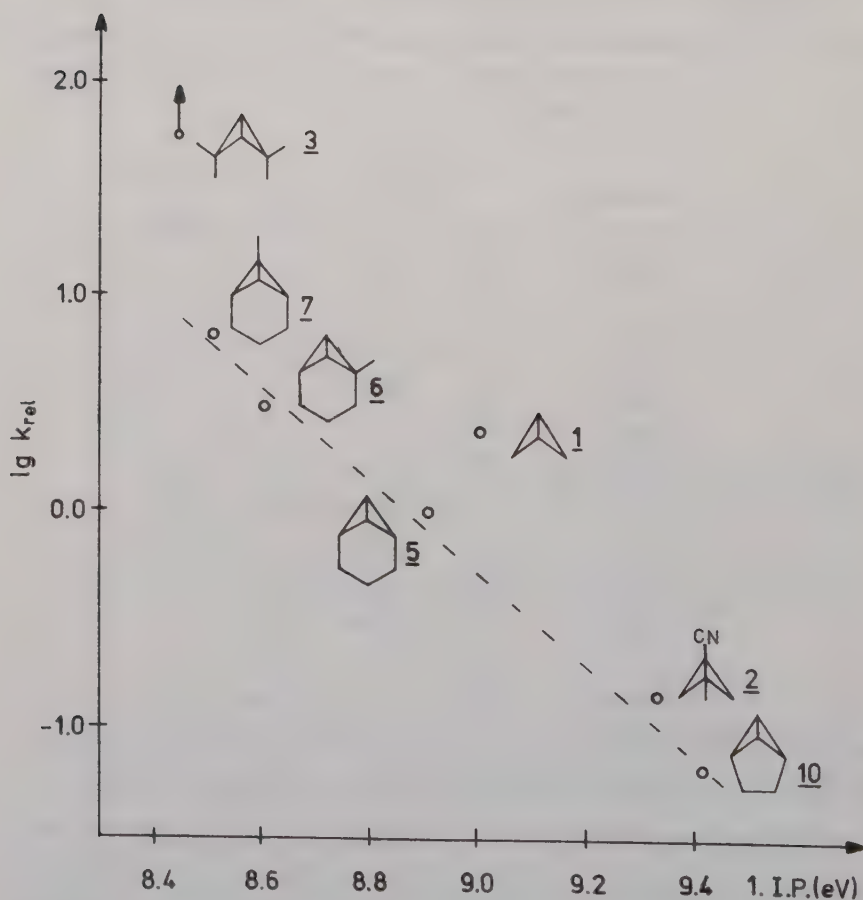


Abb. 12

Man erkennt, daß eine exakte Befolgung der angegebenen, linearen Beziehung zwischen diesen Parametern nicht völlig gegeben ist, was bei den zahlreichen Vereinfachungen der theoretischen Ableitung (siehe Seite 66 - 67) auch nicht verwundert. Ein deutlicher Trend in der aufgezeigten Richtung - eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei sinkendem Ionisationspotential (Anhebung der HOMO-Energie) und vice versa - ist klar erkennbar.

Die relativ hohe Reaktivität des Bicyclo[1.1.0]butan (1) mag für diesen Vergleich unrealistisch sein, da aufgrund experimenteller Gegebenheiten die Konkurrenzkonstante bei -78°C gemessen werden mußte.

Die Korrelation bei den tricyclischen Modellen 5, 6, 7 und 10, bei denen die sterische Zugänglichkeit vergleichbar sein sollte, ist erstaunlich gut und stellt einen ermutigenden Hinweis dar für die Gültigkeit dieser Struktur-Reaktivitäts-Beziehung an solchen Systemen.

Ungewöhnlich langsam reagiert das Nitril 2; es besitzt auch ein erstaunlich hohes Ionisationspotential. Man kann wohl annehmen, daß die Wechselwirkung zwischen dem Akzeptor Nitril und dem Donor Bicyclo[1.1.0]butan zu einer deutlichen Absenkung der HOMO-Energie des Gesamtsystems führt.

In der Tabelle 6, und in der Abbildung 12 verbirgt sich noch eine weitere Struktur-Reaktivitäts-Beziehung, die im folgenden Abschnitt gesondert behandelt werden soll.

c) Der "Diederwinkel-Effekt" im Bicyclo[1.1.0]butan-System

Der bei weitem Überraschendste Effekt, der bei der Bestimmung der Konkurrenzkonstanten zu Tage trat, war die vergleichsweise geringe Reaktivität des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (10), die sich konsequent in einem um 0.50 eV erhöhten 1. Ionisationspotential gegenüber dem Standard Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (5) widerspiegelt. Der einzige strukturelle Unterschied zwischen 10 und 5 besteht darin, daß bei 10 die Brücke, die das Bicyclo[1.1.0]butan-System in 2- und 4-Stellung verknüpft, um eine CH₂-Gruppe verkürzt ist und dadurch der Diederwinkel zwischen den beiden Cyclopropanhälften der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit verkleinert wird. In Tricyclus 5 hat man in etwa mit dem Diederwinkel des Bicyclo[1.1.0]butan zu rechnen, der experimentell zu 122° bestimmt wurde⁽¹²⁾. Im Benzvalen wurde für diesen Winkel durch Mikrowellenspektroskopie ein Wert von 106° ermittelt⁽⁷²⁾. Bei Verbindung 10 sollte er zwischen diesen Extremen liegen, vermutlich etwa bei 110°.

Die experimentellen Daten ergeben die Aussage, daß eine Verkleinerung des Diederwinkels zu einem erhöhten ersten Ionisationspotential (Erniedrigung der HOMO-Energie) führt und gleichzeitig mit einer Absenkung der Reaktivität gegenüber Thiylradikalen verbunden ist. Dieser Zusammenhang - die Verringerung der HOMO-Energie bei Verkleinerung des Diederwinkels - wird durch ab-initio-SCF-MO-Rechnungen⁽⁷³⁾ bestätigt, die zusätzlich ein weiteres Phänomen aufzeigen.

Diederwinkel im Bicyclo[1.1.0]butan	HOMO-Energie (STO-3G) ⁽⁷³⁾
115.67° (verkleinert)	- 8.39 eV
121.67° (Experimentalwert) ⁽¹²⁾	- 8.19 eV
127.67° (vergrößert)	- 8.01 eV

Bei Vergrößerung des Diederwinkels wird das HOMO destabilisiert; dies sollte sich in erniedrigten 1. Ionisationspotentialen und in gesteigerter Reaktivität gegenüber Thiylradikalen auswirken. Es sei noch angemerkt, daß die Gesamtenergie des Systems bei Winkelveränderungen in beiden Richtungen ansteigt.

Während für den "Winkel-Effekt" bei Verkleinerung hinreichende experimentelle Ergebnisse vorliegen - es sei auch an die geringe Reaktivität von Naphtovalen (2) erinnert (siehe Seite 54) - läßt sich die theoretisch vorausgesagte Auswirkung eines aufgeweiteten Diederwinkels noch nicht exakt belegen. Es ist aber immerhin denkbar, daß die hohe Konkurrenzkonstante von 2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo[1.1.0]butan (3), für die nur ein Grenzwert angegeben werden kann, in diesem Sinn zu deuten wäre. Die endo-ständigen Methylgruppen könnten bei dieser Verbindung zu einer sterisch bedingten Vergrößerung des Diederwinkels führen.

Die hier aufgefundene Beziehung zwischen dem 1. Ionisationspotential und dem Diederwinkel des Bicyclo[1.1.0]butan läßt sich mit einer einfachen Modellbetrachtung⁽⁷⁴⁾ interpretieren. Dem Energieminimum eines auf 180° aufgeweiteten Bicyclo[1.1.0]-

butan-Systems sollte die Struktur eines Cyclobutan-1,3-Diradikals 36a (siehe Abbildung 13) mit nur schwach wechselwirkenden Radikalzentren zukommen, die trigonale Konfiguration besitzen.

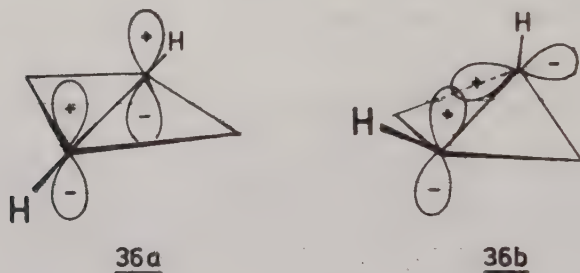


Abb. 13 Orbitalwechselwirkungen im Bicyclo [1.1.0] butan bei verschiedenen Diederwinkeln

Die geringe Wechselwirkung der Zentren in 36a bedeutet, daß das HOMO hohe Energie besitzen muß. Wenn der Diederwinkel, wie in 36b (Abbildung 13), auf Werte unter 180° verkleinert wird, bedingt dies eine Einwärtsrotation der p-Hybrid-Orbitale an den Zentren, verbunden mit zunehmender Überlappung. Zunehmende Überlappung aber bedeutet stärkere Wechselwirkung der, die Zentralbindung formenden Basisorbitale und damit Absenkung der HOMO-Energie.

d) Reaktivitätsvergleich in der Bicyclo[2.1.0]pentan-Reihe

Eine recht erstaunliche Reaktivitätsabstufung zeigt sich beim Vergleich von Bicyclo[2.1.0]pentan (11), Quadricyclan (12) und Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (13). Bereits beim direkten Umsetzungsexperiment mit Thiophenol erweist sich Quadricyclan (12) - durch spontane Addition bei Raumtemperatur - als deutlich reaktiver als 11 und 13, bei denen diese Reaktion unter den gleichen Bedingungen nicht auftritt. Die erhöhte Umsetzungsbeurteilung von 12 wird quantitativ durch das Verhältnis der Konkurrenzkonstanten (gegen Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) belegt, da jene von 12 sechzigmal größer als diejenige von 11 ist. Die als Maßstab für die HOMO-Energien der Polycyclen dienenden 1. Ionisationspotentiale ergeben auch für diese Reaktivitätsabstufung eine qualitativ zutreffende Korrelation (siehe Tabelle 7). Für 12 und 13 ist anzumerken, daß das HOMO sich über beide Zentralbindungen erstreckt und daß Atomorbitale von vier Kohlenstoffatomen maßgeblich beteiligt sind; der Angriff des Thiylradikals kann an vier Zentren erfolgen.

Tab. 7 Erste Ionisationspotentiale (aus den Photoelektronenspektren) und relative RG-Konstanten für die Phenylthiylradikal-Addition einiger Bicyclo[2.1.0]pentane

Verbindung	1. I.P.(eV)	k _{rel}
 <u>11</u>	9.55	≅ 1.0
 <u>12</u>	8.33 (75)	62
 <u>13</u>	9.66	< 1

Das relativ niedrige 1. Ionisationspotential des Quadricyclan mag auf den ersten Blick erstaunlich scheinen. HASELBACH, MARTIN et al.⁽⁷⁵⁾ haben gezeigt, daß die Wechselwirkung der beiden besetzten, symmetrischen WALSH-Orbitale⁽⁷⁶⁾ für diesen Effekt verantwortlich ist.



$$W_{S(1)} - W_{S(2)} \quad (\text{HOMO})$$



$$W_{S(1)} + W_{S(2)}$$

Abb. 14 WALSH-Orbital-Kombinationen im Quadricyclan

Die Kombination $W_{S(1)} - W_{S(2)}$, die das HOMO bildet (siehe Abbildung 14), wirkt nur für die Zentralbindungen bindend, ist jedoch antibindend bezüglich der äußeren Vierringseiten und besitzt daher eine ziemlich hohe Energie.

Die transoide Verknüpfung zweier Cyclopropan-Einheiten, wie sie in Verbindung 13 auftritt, zeigt diesen Effekt nicht. Eine einfache, qualitative MO-Betrachtung, die sich durch vorläufige ab-initio-Berechnungen stützen läßt⁽⁶⁸⁾, erklärt dieses Phänomen.



Abb. 15 Anordnung der WALSH-Orbitale im Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]-hexan

Die Abbildung 15 zeigt Verbindung 13 in einer NEWMAN-Projektion, bei der die Blickrichtung in der Vierringebene liegt. Man sieht, daß die symmetrischen WALSH-Orbitale der Dreiringkomponenten nahezu orthogonal zueinander liegen und daher zur Wechselwirkung nicht befähigt sind; dies schlägt sich auch in den sehr ähnlichen 1. Ionisationspotentialen von 11 und 13 nieder.

e) Stereochemie und Regioselektivitäten

Die Stereochemie der Phenylthiylradikal-Addition an die Zentralbindung in Bicyclo[1.1.0]butan und Bicyclo[2.1.0]pentan wird in einem gewissen Umfang durch die Betrachtung der Elektronendichte-Verteilung in den HOMO's dieser Systeme verständlich. Der Angriff des Schwefelradikals seitlich von unten wird durch hohe Elektronendichte in dieser Position begünstigt. Schwierig zu verstehen bleibt jedoch, warum kein Angriff von oben auf die gespannte σ -CC-Bindung beobachtet wird; das gleiche Phänomen tritt auch bei der Säureaddition auf⁽⁶⁾. Für die Addition des Phenylthiylradikals mag die sterische Hinderung

durch Wasserstoffatome eine Rolle spielen, da sich das Radikal wegen der π -Symmetrie des SOMO mit seitlich orientiertem Phenylrest annähern müßte, um eine wirksame Überlappung mit dem HOMO zu erzielen (siehe Abbildung 16).

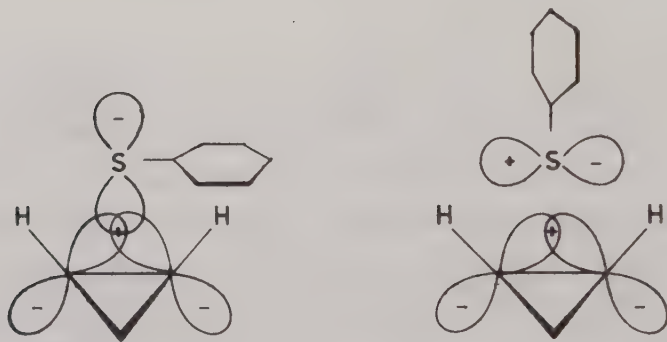


Abb. 16 Phenylthiylradikal-Angriff auf das HOMO des Bicyclo[1.1.0]butan

Die Frage der Stereochemie läßt sich aber derzeit nicht befriedigend beantworten, weil auch Alkylthiylradikale die Zentralbindung unter Inversion am angegriffenen C-Atom öffnen.

Auch bei den aufgefundenen Regioselektivitäten ist eine genaue Abgrenzung von sterischen Wechselwirkungen und günstigen HOMO-SOMO-Interaktionen nicht möglich. Bei der Phenylthiylradikal-Anlagerung an 1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan (2) wäre eine Deutung im Zusammenhang mit einer push-pull-Polarisation, die zu einer höheren Ladungsdichte auf der Cyan-substituierten Seite der Zentralbindung führt, denkbar. Da jedoch der Raumbedarf der stäbchenförmigen Nitrilgruppe geringer ist, als der

einer Methylgruppe, sind die Angriffstellen für das Schwefelradikal auch aus sterischen Gründen nicht in gleichem Ausmaß zugänglich. Das vorliegende Datenmaterial erlaubt aber keine Differenzierung zwischen diesen Effekten.

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

1. Physikalische Geräte

^1H -NMR-Spektren: Varian A 60, HA 60, HA 100.

IR-Spektren: Leitz Prismenspektrograph III, Perkin-Elmer
Gitterspektrograph Modell 125.

Gaschromatographen a) präparativ: Varian A 700, Hupe und Busch
APG 402. b) analytisch: Perkin-Elmer F 20,
F 20 H.

2. Lösungsmittel

Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren⁽⁷⁷⁾ gereinigt und
getrocknet; in speziellen Fällen davon abweichende Verfahren
werden angegeben.

3. Chemikalien

Soweit kommerzielle Präparate verwendet wurden ist die Herstel-
lerfirma angegeben.

II. Synthese der alicyclischen Ausgangsverbindungen

Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure⁽⁷⁸⁾

200 g (1,00 Mol) Cyclobutansäure-1,1-dicarbonsäurediäthylester⁽⁷⁹⁾ wurden mit 300 ml Wasser und 600 ml konz. HCl 30 h unter Rückfluß erwärmt. Äthanol und Wasser wurden im Wasserstrahlvak. bei 50°C (Bad) abdestilliert. Die farblosen Kristalle wurden im Vak. über KOH getrocknet und 1 mal aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute: 121 g (0.840 Mol; 84% d. Th.).

3-Chlor-cyclobutancarbonsäure⁽⁸⁰⁾

121 g (0.840 Mol) Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure wurden in 800 ml Benzol suspendiert und etwa 100 ml Benzol/Wasser-Azeotrop abdestilliert. Zu der in einem 1l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter (mit Druckausgleich) refluxierenden Suspension wurden 55.0 ml (0.674 Mol) frisch dest. SO₂Cl₂ während 1 h zugetropft. Gleichzeitig erfolgte in mehreren, kleinen Portionen die Zugabe von 2.1 g Dibenzoylperoxid (MERCK) durch den Rückflußkühler. Das Reaktionsgemisch wurde noch 22 h unter Rückfluß erwärmt, wobei langsame Gasentwicklung auftrat. Der nach dem Abdest. des Benzol verbliebene Rückstand wurde 45 min. in einem Ölbad von 190 - 205°C pyrolysiert. Die Dest. lieferte die Chlor-substituierte Säure nach einem Vorlauf, der bis 125°C/20 Torr verworfen wurde, bei 126 - 138°C/20 Torr 30.3 g (0.229 Mol; 27% d. Th.) Produkt neben 32.4 g schwarzem Rückstand.

1-Brom-3-chlor-cyclobutan⁽⁸¹⁾

30.3 g (0.229 Mol) 3-Chlor-cyclobutancarbonsäure wurden in 330 ml

CCl_4 gelöst und in einen 1l-Dreihalskolben überführt, der mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter (mit Druckausgl.) versehen und mit schwarzem Papier umhüllt war, und 37.0 g (0.171 Mol) rotes HgO (MERCK) wurden zugegeben. Zu der unter Rückfluß siedenden Lösung wurden während 5 min. 14.0 ml (0.272 Mol) Brom in 180 ml CCl_4 gelöst zugetropft. Anschließend wurde noch 1 h unter Rückfluß erwärmt. Man filtrierte von den Salzen ab und destillierte das Lösungsmittel über eine 8-cm-Vigreuxkolonne ab. Die Destillation des Rückstandes erbrachte 16.0 g (0.094 Mol; 42% d. Th.) Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65 - 70°C/ 37 Torr.

Bicyclo[1.1.0]butan⁽²³⁾

In einem 0.5-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich (gleichzeitig N_2 -Zuleitung) und Rückflußkühler - an diesen waren zwei hintereinander geschaltete Kühlfallen angeschlossen - versehen war, wurden 12.1 g (0.526 Mol) Natrium in kleinen Stücken in 200 ml wasserfreiem Dioxan vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde zum Sieden erwärmt und 15.6 g (0.0921 Mol) 1-Brom-3-chlor-cyclobutan in 20 ml Dioxan zuge- tropft; dabei leitete man N_2 in schwachem Strom durch das Reaktionsgefäß hindurch. Anschließend erwärmte man noch 90 min. unter Rückfluß. Das in der ersten der beiden, auf -78°C gekühl- ten Fallen einkondensierte Rohprodukt wurde nach dem Abstellen des N_2 -Stromes in die 2. Falle umkondensiert, um letzte Spuren von Dioxan zu entfernen. Die Ausbeute an Bicyclus betrug 4.33 g (80.1 mMol; 90% d. Th.).

1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan

Die Verbindung wurde nach der von CAIRNCROSS und BLANCHARD⁽¹⁹⁾ angegebenen Vorschrift synthetisiert.

1,3-Dichlor-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutan⁽²⁰⁾

60.5 g (0.242 Mol) 1,1,3,3-Tetrachlor-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutan⁽⁸²⁾ wurden in einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter (mit Druckausgl.) in 380 ml Benzol gelöst. Man erwärmte die Lösung zum Sieden und tropfte nach der Zugabe von 0.5 g Azobisisobutyronitril (MERCK) 163 g (0.560 Mol) tri-n-Butylzinnhydrid in 230 ml Benzol während 2 h zu. Die Lösung wurde noch 15 h unter Rückfluß gehalten, wobei auch gerührt wurde. Dann arbeitete man mit Wasserdampfdest. auf. Die wässrige Phase wurde noch mit 80 ml Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten org. Phasen über CaCl_2 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 1-m-Drehbandkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Wasserstrahlvak. über eine 8-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Man erhielt nach einem Vorlauf bis 70°C/ 30 Torr bei 80 - 86°C/ 30 Torr 18.8 g (0.104 Mol; 43% d. Th.) farbloses Produkt, das beim Abkühlen wachsartig erstarrte.

2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo[1.1.0]butan⁽²⁰⁾

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter (mit Druckausgleich), Innenthermometer und eine 20-cm-Vigreuxkolonne mit angesetzter Destillationsbrücke (an die Vorlage war noch eine Kühlfalle angeschlossen, beide wurden auf -78°C gekühlt) wurden 200 ml Triglyme (frisch von Natrium abdestilliert) und 10.0 g (0.435 Mol) kleingeschnittenes Natrium vorgelegt und

das Lösungsmittel auf 120°C erwärmt. Unter kräftigem magnetischen Rühren und mittels Manostat konstant auf 80 Torr geregeltem Druck wurden 18.8 g (0.104 Mol) 1,3-Dichlor-2,2,4,4-tetramethylcyclobutan in 40 ml Triglyme während 30 min. zugetropft. Dabei wurde die Innentemperatur bei $130 - 140^{\circ}\text{C}$ gehalten. In der Vorlage wurde Produkt vom Sdp. $40 - 44^{\circ}\text{C}/80$ Torr aufgefangen. Die Feindestillation über eine Mikrovigreuxbrücke erbrachte 5.69 g (0.0507 Mol; 49% d. Th.) Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $96 - 100^{\circ}\text{C}$ neben offensichtlich polymerem Rückstand. Das Material polymerisierte auch im Kühlschrank langsam und wurde deshalb vor Verwendung jeweils erneut in eine auf -78°C gekühlte Vorlage destilliert.

1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan

38.7 g (0.460 Mol) 2,3-Dimethyl-but-2-en⁽⁸³⁾ wurden in 250 ml Pentan gelöst und 56.3 g (0.500 Mol) Kalium-t-butanolat (MERCK) zugegeben. Zu der unter Eis/Salz-Kühlung kräftig gerührten Suspension wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 117.5 g (0.465 Mol) Bromoform (MERCK) in 80 ml Pentan während 3 h zugetropft. Man ließ noch 16 h bei Raumtemperatur weitererrühren. Anschließend wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser aufgearbeitet. Nach der Lösung der Salze wurde die org. Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. abrotiert. Die Dest. des Rückstandes lieferte 54.1 g (0.211 Mol; 46% d. Th.) des Dibromids als schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. $72 - 77^{\circ}\text{C}/1$ Torr.

1,2,2-Trimethyl-bicyclo[1.1.0]butan⁽¹⁸⁾

Zu 250 ml einer 1.4 M Methyllithiumlösung in Äther wurden unter Kühlung auf -20°C und Rühren 54.1 g (0.211 Mol) 1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan in 100 ml wasserfreiem Äther (bas. Al_2O_3) während 30 min. zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das überschüssige Methyllithium durch tropfenweises Einrühren von 150 ml dest. Wasser zerstört und bis zur vollständigen Lösung der Salze weitergerührt. Nach der Abtrennung der wässr. Phase wurde die äth. Lösung mit 50 ml dest. Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die weiteren Arbeiten erfolgten in sorgfältig mit Na_2CO_3 -Lösung gewaschenen und mit NH_3 gespülten Gefäßen und Geräten. Der Äther wurde über eine Spaltrohrkolonne (FISCHER MS 500) abdestilliert. Es verblieben 5.64 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, das im wesentlichen aus dem Bicyclus und Dimethylvinylcyclopropan bestand, wie die NMR-Analyse zeigte. An der Spaltrohrkolonne konnten 1.17 g (12.2 mMol; 6% d. Th.) reines Trimethylbicyclobutan herausdestilliert werden, das einen Sdp. von $79 - 80^{\circ}\text{C}$ aufwies. Bereits das bei 81°C entnommene Destillat enthielt ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Mengen des Vinylcyclopropan.

7,7-Dibrom bicyclo[4.1.0]heptan

In einem mit Rührer, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr ausgerüstetem 2-l-Dreihalskolben wurden 164 g (2.00 Mol) frisch dest. Cyclohexen und 250 g (2.23 Mol) Kalium-t-butanolat (MERCK) in 600 ml n-Pentan vorgelegt. Zu der unter Eis/Salz-Kühlung kräftig gerührten Suspension tropfte man 180 ml (2.07 Mol) Bromoform (MERCK) in 120 ml n-Pentan gelöst während 4 h zu. Über Nacht

wurde bei Raumtemperatur weitergerührt. Sodann wurden 500 ml Wasser unter Rühren zugesetzt. Nach der Lösung der festen Bestandteile wurde das 2-phasige Gemisch in einen Scheidetrichter überführt, getrennt, die wässrige Phase 3 mal mit 60 ml n-Pentan extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit dest. Wasser neutral gewaschen. Nach der Trocknung über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abrotiert. Die HV-Dest. des Rückstands lieferte 257 g (1.02 Mol; 51% d. Th.) Produkt als schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 70 - 74°C/ 1 Torr.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (3)

Aus 18.1 g (2.61 Mol) Lithium und 71.0 ml (1.30 Mol) Methylbromid wurde in 1 l wasserfreiem Äther (bas. Al_2O_3) eine Methyl-lithium-Lösung hergestellt. Unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis auf -15 - -20°C wurden 257 g (1.02 Mol) 7,7-Dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan in 200 ml wasserfreiem Äther gelöst während 1 h zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung über Nacht auf-tauen und rührte zur Zerstörung des überschüssigen Methyllithi-um 200 ml dest. Wasser tropfenweise ein. Die ätherische Phase wurde abgetrennt, die wässr. Phase wurde noch 3 mal mit 80 ml Äther extrahiert, und die vereinigten org. Phasen mit Wasser neutralgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Bei Normaldruck wurden sodann etwa 600 ml Äther über eine 40-cm-Kolonne (Raschig-ringe) abdestilliert. Anschließend wurde die Vorlage mit Aceton/ Trockeneis auf -78°C gekühlt und Wasserstrahlvak. angelegt. Man trieb bis zu einer Kolonnenkopftemperatur von 25°C bei 18 Torr Produkt über (Bad bis 95°C). Die Feindest. des Äther/Produktge-misches über eine 15-cm-Vigreuxkolonne bei Normaldruck lieferte

54.2 g (0.576 Mol; 58% d. Th.) des Tricyclus als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 105 - 108°C.

7,7-Dibrom-2-methyl-bicyclo[4.1.0]heptan

23.0 g (0.239 Mol) 3-Methyl-cyclohexen (ALDRICH) wurden in 120 ml n-Pentan gelöst und 33.7 g (0.300 Mol) KO-t-butylat (MERCK) zugegeben. Zu der mit Eis/Kochsalz gekühlten und kräftig gerührten Suspension wurden während 4 h 70.8 g (0.280 Mol) Bromoform (MERCK) in 70 ml n-Pentan zugetropft. Anschließend wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach der Zugabe von 100 ml Wasser und der Lösung der Salze wurde das 2-phasige Gemisch getrennt, die wässr. Phase 3 mal mit 30 ml n-Pentan ausgeschüttelt und die vereinigten n-Pentanphasen mit 2 mal 40 ml dest. Wasser neutralgewaschen. Nach der Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. abrotiert. Die HV-Dest. erbrachte 34.0 g (0.127 Mol; 53% d. Th.) Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79 - 85°C/ 1 Torr neben 11.2 g schwarzem hochviskosem Rückstand.

2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan⁽²⁴⁾

Aus 4.16 g (0.600 Mol) Lithium und 17.0 ml (0.314 Mol) Methylbromid wurde in 200 ml wasserfreiem Äther (bas. Al_2O_3) eine Methyllithiumlösung hergestellt. Unter kräftigem Rühren wurden bei -30°C (Kühlbad) 32.0 g (0.119 Mol) 2-Methyl-7,7-dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan in 80 ml Äther zugetropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan. Die Dest. bei Normaldruck lieferte den Tricyclus als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 118 - 120°C. Die Ausbeute betrug 5.65 g (52.2

mMol; 44% d. Th.).

1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan⁽²⁵⁾

Unter trockener N₂-Atmosphäre: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Magnetührfisch, Stickstoffzuleitung, Tropftrichter (mit Druckausgl.) und Stickstoffüberleitventil wurden zu 50 ml einer n-Butyllithiumlösung (96 mMol) in n-Hexan (MERCK) unter Eiskühlung 12.0 g (104 mMol) N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) zugetropft und anschließend 8.25 g (87.6 mMol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan in 50 ml abs. N₂-gesättigtem n-Pentan (Natrium, Benzophenon; unter N₂ destilliert) gelöst zugegeben. Die Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden unter Kühlung auf -10°C 14.2 g (100 mMol) Methyljodid (MERCK) während 15 min. zugetropft, dann wurde über Nacht weiter gerührt, wobei die Reaktionsmischung auftaute. Anschließend wurde vorsichtig mit 100 ml dest. Wasser aufgearbeitet und bis zur Lösung aller Salze gerührt. Unter Normalatmosphäre: Die wässr. Phase wurde mit 2 mal 50 ml n-Pentan extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 mal 50 ml gesättigter wässr. CuSO₄-Lösung ausgeschüttelt, sodann mit 3 mal 60 ml dest. Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Dest. über eine 8-cm-Vigreuxkolonne bei Normaldruck lieferte das Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 116 - 19°C. Die Ausbeute betrug 5.04 g (46.6 mMol; 54% d. Th.).

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en⁽²⁶⁾

Eine aus 16.6 g (2.39 Mol) Lithium und 75.0 ml (1.38 Mol) Methylbromid in 600 ml wasserfreiem Äther (bas. Al₂O₃) hergestellte

Methylolithium-Lösung wurde nach GILLMAN⁽⁸⁴⁾ titriert. Unter trockener N₂-Atmosphäre: In einen 1-l-Dreihalskolben mit N₂-Zuleitung, Rührer und Destillationsbrücke wurden 150 ml (163 mMol MeLi) äth. Methylolithium-Lösung plaziert und das Lösungsmittel unter leichtem N₂-Strom und Rühren zur Trockne abdestilliert. Sodann wurde die Dest.-Brücke mit einem Trockeneiskühler vertauscht und es wurden etwa 400 ml Dimethyläther unter Aceton/Trockeneis-Kühlung einkondensiert. Danach tropfte man unter Beibehaltung der Kühlung auf -78°C 10.0 g (152 mMol) frisch gecracktes Cyclopentadien zur gerührten Suspension (10 min.). Dann erfolgte die rasche Zugabe von 26.6 g (314 mMol) über CaCO₃ getrocknetem Methylenchlorid. Unter kräftigem Rühren und fortgesetzter Kühlung mit Aceton/CO₂ wurden während 1 h 320 ml (349 mMol Me-Li) Methylolithium-Lösung zugetropft. Danach ließ man die Mischung auf Raumtemperatur auftauen, wobei ein großer Teil des Dimethyläthers abdampfte. Anschließend wurde zur Dest. umarrangiert und im Wasserstrahlvak. (50 Torr) wurde Lösungsmittelgemisch abgezogen. Sodann fügte man 100 ml trockenen Äther zum Rückstand und destillierte bei 25 Torr Benzvalen und Äther in eine auf -78°C gekühlte Vorlage, gegen Ende unter Erwärmen des Dest.-Rückstandes mit einem Wasserbad von 40°C. Die Konzentration des Benzvalen in der erhaltenen äth. Lösung (120 ml) wurde durch ¹H-NMR-Integration zu 0.41 M bestimmt. Dies entspricht einer Ausbeute von etwa 30% d. Th..

3,4-Benzo-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en⁽²⁶⁾

Unter trockener N₂-Atmosphäre: Zu 70.0 ml (95.1 mMol) einer n-Butyllithium-Lösung in Hexan (MERCK) in einem 0.5-l-Dreihals-

kolben, der mit Flügelrührer, Tropftrichter (mit Druckausgl.) mit aufgesetztem Überleitventil und Stickstoffzuleitung versehen war, wurden 9.83 g (84.6 mMol) frisch dest. Inden in 120 ml abs. N_2 -gesättigtem Äther (Natrium, Benzophenon, unter N_2 dest.) während 30 min. unter Kühlung auf $-78^\circ C$ (Bad) zugetropft. Nach der Zugabe von 50 ml trockenem, O_2 -freiem THF (Natrium, Benzophenon, unter N_2 dest.) wurden 40.2 g (473 mMol) Methylenchlorid rasch hinzugefügt. Unter fortgesetzter Kühlung auf $-78^\circ C$ wurden 200 ml n-Butyllithium-Lösung in Hexan während 1 h zugetropft. Unter Rühren ließ man über Nacht auftauen. Dann wurde mittels Zugabe von 100 ml Wasser aufgearbeitet und bis zur Lösung aller Salze gerührt. Unter Normalatmosphäre: Die wässr. Phase wurde mit 2 mal 50 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten org. Phasen mit dest. Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittelgemisch im Wasserstrahlvak. abrotiert. Der bräunliche Rückstand wurde einer HV-Dest. unterworfen. Bei $35^\circ C$ (Bad)/ 0.01 Torr konnten 1.72 g einer Fraktion isoliert werden, die neben Naphtovalen (18.7%) noch Naphtalin (65.8%) und n-Oktan (15.5%) enthielt. Die Zusammensetzung des Gemisches wurde durch Integration des 1H -NMR-Spektrums bestimmt.

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan⁽²⁷⁾

In einem 0.5-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Trockeneiskühler versehen war, wurden 120 ml einer äther. Lösung, die etwa 2.8 g (35 mMol) Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en enthielt, mit 24.5 g (0.500 Mol) Hydrazinhydrat, 25.0 g (0.409 Mol) Äthanolamin und 100 ml Glykolmonomethyläther vermischt.

Unter kräftigem Rühren tropfte man während 1 h 60.5 g (0.187 Mol) $K_3 [Fe(CN)_6]$ in 150 ml Wasser gelöst zu; dabei ließ sich Gasentwicklung beobachten. Anschließend destillierte man bis zu einer Badtemp. von $35^\circ C$ im Wasserstrahlvak. (17 Torr) die flüchtigen Komponenten in eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Vorlage über. Die äther. Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel über eine Spaltrohrkolonne (FISCHER MS 500) abdestilliert. Zum Rückstand wurden 5 ml Toluol hinzugefügt und das Produkt wurde ebenfalls über die Spaltrohrkolonne destilliert. Man erhielt bei $72^\circ C$ 1.42 g (17.1 mMol; 51% d. Th.) einer reinen, farblosen Tricyclohexanfraktion. 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.99$ (mc, 2H); 1.62 (mc, 2H); 1.23 (mc, 4H).

Bicyclo[2.1.0]pentan⁽⁴⁸⁾

49.2 g (0.512 Mol) 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en⁽⁴⁹⁾ wurden in einem Mörser fein verrieben und in einem 250-ml-Rundkolben auf $130^\circ C$ erwärmt (15 min.), um letzte Spuren von Pentan zu entfernen. Dann wurde ein locker mit Glaswolle gefülltes 25-cm-Glasrohr aufgesetzt, an dem ein 50-ml-Zweihalskolben mit $CaCl_2$ -Rohr angeschlossen war, der auf $-78^\circ C$ gekühlt wurde. Beim weiteren Erhitzen der Diazaverbindung auf 180 - $195^\circ C$ (Ölbad mit Kontaktthermometer) destillierte das Produkt in die Vorlage. Warnung! Das in der Literatur⁽⁴⁸⁾ angegebene Fächeln des Rohres mit einer Flamme sollte unbedingt vermieden werden, weil dadurch die Explosion der Azoverbindung hervorgerufen werden kann. In der Vorlage fanden sich 30.6 g (0.449 Mol; 88% d. Th.) des Bicyclus nach beendeter Reaktion.

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}0^{4,6}]heptan⁽⁴⁹⁾

In einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Magnetrührfisch und CaCl₂-Rohr versehen war, wurden 36.0 g (0.391 Mol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (EGA) und 1.6 g Acetophenon in 200 ml wasserfreiem (bas. Al₂O₃) Diäthyläther vorgelegt. Die gerührte Lösung wurde mit einer 150-Watt-Hg-Tauch-Hochdrucklampe bestrahlt, bis sich im ¹H-NMR-Spektrum keine Olefinprotonen mehr nachweisen ließen (3 Tage). Anschließend wurde der Äther über eine 18-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt. Man erhielt neben polymerem Rückstand 9.18 g (0.100 Mol; 26% d. Th.) Quadricyclan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 84 - 87°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.97 (mc, 2H); 1.42 (mc, 6H).

Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan⁽⁵⁰⁾

In einem 0.5-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter (mit Druckausgleich; gleichzeitig als N₂-Zuleitung verwendet), Intensivkühler und Magnetrührfisch wurden 58.5 g (1.50 Mol) Natriumamid in 150 ml Paraffinöl/Toluol-Gemisch vorgelegt. An den Kühler waren eine Waschflasche mit 2N H₂SO₄ und 4 mit Molekularsieb (Porengröße 3 Å, MERCK) gefüllte Absorptionsröhrchen, die in einem DEWAR-Gefäß auf -35°C gekühlt wurden, angeschlossen; danach folgte eine auf -78°C gekühlte Falle mit einem CaCl₂-Rohr. Der Intensivkühler wurde mit Wasser von 2 - 5°C beschickt, die gesamte Apparatur mit trockenem N₂ gespült und der Kolben auf 90°C (Bad) erwärmt. Während 3 h wurden unter kräftigem magnetischem Rühren 76.5 g (1.00 Mol) Allylchlorid in 20 ml Paraffinöl zugetropft. Anschließend wurde 2 h lang

in schwachem Strom N_2 durchgeleitet, während die Absorptionsröhrchen mit einem Wasserbad von $45^\circ C$ erwärmt wurden. In die angeschlossene, auf $-78^\circ C$ gekühlte Falle kondensierten dabei 1.26 g (15.7 mMol; 3.1% d. Th.) des Tricyclus ein, der noch zu etwa 10% mit Allylchlorid verunreinigt war, wie die Analyse des 1H -NMR-Spektrums zeigte. Ein destillativer Abtrennungsversuch über eine Mikrokolonne blieb ohne Erfolg.

6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan⁽⁵⁶⁾

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührfisch, Tropftrichter (mit Druckausgl.), Stickstoffzuleitung und $CaCl_2$ -Rohr wurden 100 ml (Überschuß) Cyclopenten und 5.75 g (50.0 mMol) Dichlormethyl-methyl-äther (MERCK-SCHUCHARDT) vorgelegt und unter Kühlung auf $-10^\circ C$ (Bad) wurden 68 ml einer 1.4 N äther. Methyl-lithium-Lösung (aus Methyljodid hergestellt) in N_2 -Atmosphäre während 1 h zugetropft. Äther und Cyclopenten wurden nach der wässrigen Aufarbeitung über eine 18-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand erbrachte bei der Dest. 1.02 g (9.1 mMol; 18% d. Th.) des bicyclischen Äthers (exo/endo-Gemisch⁽⁵⁶⁾) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $120 - 122^\circ C$.

III. Umsetzungsexperimente mit Thiolen

Phenylthio-cyclobutan

4.90g (90.6 mMol) frisch dargestelltes Bicyclo[1.1.0]butan wurden in einer Kühlfalle mit CaCl_2 -Rohr unter Aceton/Trockeneis-Kühlung mit 9.70 g (88.0 mMol) Thiophenol (MERCK) in 50 ml Äther versetzt. Die Mischung wurde 12 h in Eiswasser aufbewahrt. Dann wurde der Äther über eine 20-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert, wobei 13.4 g (81.6 mMol; 92% d. Th.) des Thioäthers erhalten wurden. Die HV-Dest. lieferte das analysenreine Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $67.5 - 68^\circ\text{C}/1$ Torr (12.3 g).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.14$ (s, 5H); 3.49 - 4.02 (m, 1H); 1.67 - 2.62 (m, 6H).

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ (164.3):

Ber. C 73.12 H 7.36

Gef. C 73.38 H 7.47

1-Cyan-1-phenylthio-3-methyl-cyclobutan

In 10 ml CCl_4 wurden 0.500 g (5.37 mMol) 1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan gelöst und 0.381 g (3.45 mMol) Thiophenol zugegeben. Nach 3 Tagen konnte im NMR kein Thiol mehr nachgewiesen werden. Der Überschuß an Bicyclus wurde durch Abrotieren im Wasserstrahlvak. (Bad 80°C) weitgehend entfernt. Der Rückstand wurde einer short-path-Dest. im Huisgenkölbchen unterworfen. Bei 140°C (Bad)/ 0.3 Torr wurden 0.394 g (1.94 mMol; 56% d. Th.) Cyclobutanderivat (cis/trans-Gemisch) als farblose, schwerbewegliche Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.14 - 7.69$ (m, 5H); $1.96 - 3.45$ (m, 5H);
 1.29 und 1.13 (jeweils d, $J = 6.0$ Hz, insgesamt 3H, Verhältnis 2.0 : 1).

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}$ (203.3): Ber. C 70.89 H 6.44
 Gef. C 70.95 H 6.38

1-Phenylthio-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutan

0.723 g (6.56 mMol) 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan wurden in 30 ml abs. (bas. Al_2O_3) Äther gelöst. Unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.485 g (44.0 mMol) Thiophenol (MERCK) zugegeben. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. abrotiert. Die HV-Dest. lieferte 0.376 g (17.1 mMol; 38% d. Th.) Produkt als farbloses Öl vom Sdp. $94 - 95^\circ\text{C}/1$ Torr, es verblieb viel hochviskoser Rückstand.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.91 - 7.35$ (m, 5H); 3.41 (s, 1H); 1.68 (s, 2H); 1.20 und 1.15 (jeweils s, nicht vollständig getrennt, zusammen 12H).

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}$ (220.4): Ber. C 76.30 H 9.15
 Gef. C 76.34 H 9.03

endo-6-Phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan

3.28 g (34.8 mMol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan wurden unter Eiskühlung mit 3.23 g (2.93 mMol) Thiophenol (MERCK) versetzt. Man ließ das Gemisch über Nacht stehen. Der überschüssige Kohlenwasserstoff wurde im Wasserstrahlvak. am Rotationsverdampfer (Bad 40°C) entfernt. Die HV-Dest. des Rohadduktes erbrachte 5.44 g (26.6 mMol; 91% d. Th.) des Thioäthers als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $133 - 135^\circ\text{C}/4$ Torr. Die gaschromatographische Unter-

suchung (F 20, analytische 2-m-DEGS-Säule (30% auf Firebrick), 180°C, N₂-Trägergas (30 ml/min.)) zeigte nur einen Peak mit 7 min. Retentionszeit.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.95 - 7.40 (m, 5H); 3.73 (t, J = 5.5 Hz, 1H);
2.40 - 2.73 (m, 2H); 1.35 - 2.18 (m, 8H).

Analyse C₁₃H₁₆S (204.3):

Ber.	C	76.42	H	7.89	S	15.69
Gef.	C	76.68	H	7.83	S	15.66

Reduktive Entschwefelung von endo-6-Phenylthio-bicyclo[3.1.1]-heptan

In einem 250-ml-Dreihalskolben, der einen Aufsatz nach TRUCE et al.⁽³⁰⁾ und einen Trockeneiskühler trug, wurden 1.50 g (7.34 mMol) Sulfid vorgelegt und 80 ml wasserfreies (KOH) Methylamin einkondensiert. Im Aufsatz wurden 0.306 g (44.1 mMol) Lithium deponiert. Dann ließ man den Kolben sich soweit erwärmen bis das Amin zu sieden begann. Die vom Kühler zurücktropfende Menge führte während 4 h gelöstes Lithium in den Kolben; dabei entfärbte sich anfangs die blaue Farbe sofort. Als die blaue Farbe länger als 5 min. bestehen blieb, tropfte man langsam unter Kühlung auf -20°C 35 ml Methanol zu. Während des Auftauens verflüchtigte sich das Amin. Nach Zugabe von 150 ml Wasser und 80 ml Äther wurde 1 h magnetisch gerührt. Die äther. Phase wurde nach der Abtrennung im Scheidetrichter zur Entfernung des Thiophenol mit verd. NaOH-Lösung gewaschen und anschließend mit verd. Essigsäure und dest. Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über NaSO₄ wurde der Äther über eine 20-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde der Dest. in einer Mikroapp. mit 8-cm-Vi-

greuxkolonne unterworfen. Dabei erhielt man eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70 - 90°C/ 100 Torr. Die weitere Auftrennung erfolgte mittels präparativer Gaschromatographie (A 700, 6-m-Squalan-Säule (20% auf Kieselgur), H₂-Trärgas (170 ml/min.) Säulentemp. 80°C). Es traten drei Peaks mit Retentionszeiten von 6, 8 und 11 min. auf. Das ¹H-NMR-Spektrum der Substanz mit der höchsten Retentionszeit (etwa 70% des Gemisches) erwies sich als identisch mit dem publizierten Spektrum einer authentischen Probe⁽³¹⁾ von Bicyclo[3.1.1]heptan (Norpinan). Das auf diesem Weg erhaltene Norpinan war noch mit 5 - 10% Bicyclo[4.1.0]heptan (Norcaran) verunreinigt; dies konnte durch Coinjektionsversuche mit unabhängig synthetisiertem Norcaran an zwei analytischen Säulen (DEGS, SI XE-60) nachgewiesen werden.

endo-6-Isopropylthio-bicyclo[3.1.1]heptan

1.88 g (20.0 mMol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan wurden mit 1.45 g (19.0 mMol) Isopropylmercaptan (SCHUCHARDT) versetzt. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Die Dest. des Rohproduktes über eine 8-cm-Vigreuxkolonne lieferte den Thioäther in 2.31 g (13.6 mMol; 72% d. Th.) Ausbeute als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 92 - 93°C/ 15 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.40 (t, J = 6.0 Hz, 1H); 2.88 (Septett, J = 6.5 Hz, 1H); 2.43 (mc, 2H); 1.79 (mc, 8H); 1.29 (d, J = 6.5 Hz, 6H).

Analyse C ₁₀ H ₁₈ S (169.3):	Ber.	C	70.62	H	10.81
	Gef.	C	70.87	H	10.63

endo-6-t-Butylthio-bicyclo[3.1.1]heptan

0.411 g (4.37 mMol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan wurden mit 0.479 g (5.31 mMol) t-Butyl-mercaptan (MERCK-SCHUCHARDT) 18 h bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Das überschüssige Thiol wurde durch Ausschütteln mit verd. wässriger NaOH entfernt. Die short-path-Dest. lieferte 0.685 g (3.72 mMol; 85% d. Th.) des Thioäthers als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68 - 71°C/ 1 Torr. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.40 (t, J = 5.5 Hz, 1H); 2.38 (mc, 2H); 1.69 (mc, 8H); 1.28 (s, 9H).

Analyse C₁₁H₂₀S (184.3): Ber. C 71.67 H 10.94
Gef. C 71.60 H 10.84

Reduktive Entschwefelung von endo-6-t-Butylthio-bicyclo[3.1.1]-heptan

1.31 (7.11 mMol) des Thioäthers wurden mit 20 g RANEY-Nickel (DEGUSSA) in 60 ml Methanol 20 h unter Rückfluß erwärmt. Man filtrierte die Lösung vom Nickel ab, wusch noch mit 40 ml warmem (45°C) Methanol nach und goß auf 200 ml dest. Wasser. Die milchige Suspension wurde 2 mal mit 80 ml Pentan extrahiert und die erhaltene Lösung über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 20-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Die Wasserstrahlvak.-Dest. des Rückstandes ergab 0.15 g einer gelblichen Flüssigkeit vom Sdp. 50 - 60°C/ 100 Torr. Die weitere Auftrennung am präp. Gaschromatographen erfolgte analog zu dem bei der Reduktion von endo-6-Phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan erhaltenen Rohprodukt. Als Hauptbestandteil (neben 5 weiteren Peaks) konnte Bicyclo[3.1.1]heptan (Norpinan) isoliert werden, das ebenfalls noch etwas Norcaran enthielt.

1-Methyl-endo-6-phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan

Unter Eiskühlung wurden zu 1.06 g (9.62 mMol) 2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan 0.920 g (8.35 mMol) Thiophenol (MERCK) zugegeben. Der überschüssige Kohlenwasserstoff wurde am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 50°C) abrotiert. Man erhielt bei der Dest. des Rückstandes über eine 8-cm-Vigreux-kolonne 1.68 g (7.68 mMol) des Sulfids als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 98 - 100°C/ 1 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.03 - 7.40 (m, 5H); 3.37 (d, J = 6.0 Hz, 1H);
1.35 - 2.74 (m, 10H); 1.02 (s, 3H).

Analyse C₁₄H₁₈S (218.4): Ber. C 77.01 H 8.31
Gef. C 77.29 H 8.44

6-Phenylthio-7-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan

0.521 g (4.82 mMol) 1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan wurden in 5 ml CCl₄ gelöst und tropfenweise mit 0.430 g (3.90 mMol) Thiophenol (MERCK) versetzt. Dabei trat Erwärmung ein. Nach 1 h wurden das Lösungsmittel und der überschüssige Kohlenwasserstoff bei 50°C Badtemp. im Wasserstrahlvak. abrotiert. Die HV-short-path-Dest. erbrachte bei 120 - 140°C (Badtemp.)/ 0.3 Torr den Thioäther (exo/endo-Gemisch bezüglich der Methylgruppe) in 0.652 g (2.99 mMol; 77% d. Th.) Ausbeute als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.93 - 7.39 (m, 5H); 3.59 und 4.03 (jeweils t, J = 6.0 Hz, J = 5.5 Hz, zusammen 1H im Verhältnis 14:86); 1.53 - 2.64 (m, 9H); 1.22 und 0.98 (2 d, J = 7.0 Hz, zusammen 3H im Verhältnis 14:86).

Analyse $C_{14}H_{18}S$ (218.4): Ber. C 77.01 H 8.31

Gef. C 77.28 H 8.14

Die gaschromatographische Analyse (F 20, 2-m-DEGS-Säule (15% auf Kieselgur), 40 ml N_2 /min., 180°C) zeigte 2 nicht völlig getrennte Peaks sowie eine weitere Substanz in geringer Konzentration (< 2%) mit etwas höherer Retentionszeit.

Umsetzungsversuch von Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en mit Thiophenol

30 ml einer Äther. Lösung, die etwa 0.96 g (12 mMol) Benzvalen enthielt, wurden mit 0.88 g (8.0 mMol) Thiophenol (MERCK) versetzt und 60 h bei Raumtemperatur aufbewahrt. Zu diesem Zeitpunkt ließ sich NMR-spektroskopisch kein Benzvalen mehr nachweisen. Lösungsmittel und flüchtige Anteile wurden bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. (16 Torr) abrotiert. Der Rückstand wurde einer short-path-Dest. bis 150°C bei 15 Torr unterworfen. Das dabei erhaltene Destillat wurde gaschromatographisch (F 20, analytische 2-m-Carbowax-Säule (10% auf Kieselgur), 45 ml N_2 /min., 170°C) analysiert; es wurden 7 Peaks mit relativ ähnlichen Flächenverhältnissen gefunden.

Umsetzungsversuch von 3,4-Benzo-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en mit Thiophenol

Zu 0.846 g eines Dreikomponentengemisches, das neben n-Oktan und Naphtalin 0.158 g (1.23 mMol) Naphtovalen enthielt, in 15 ml CCl_4 wurden 1.33 g (12.1 mMol) Thiophenol (MERCK) zugegeben. Nach 3 Tagen wurde in Äther aufgenommen und das Thiol durch Ausschütteln mit wässr. NaOH-Lösung entfernt. Im 1H -NMR-

Spektrum des - nach dem Abrotieren der Lösungsmittel bei Raumtemperatur - wiedergewonnenen Materials ließen sich neben den unveränderten Ausgangsverbindungen keine neuen Signale für ein etwaiges Additionsprodukt feststellen.

endo-5-Phenylthio-bicyclo[2.1.1]hexan

0.334 g (4.18 mMol) Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan wurden in einem mit Na₂CO₃-Lösung gewaschenen Kolben in 5 ml abs. CCl₄ gelöst und 0.342 g (3.10 mMol) Thiophenol (MERCK) hinzugegeben. Die Mischung wurde 1 $\frac{1}{4}$ Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Lösungsmittel und überschüssiges Tricyclohexan wurden im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 40°C) abrotiert. Die short-path-Dest. erbrachte 0.537 g (2.82 mMol; 91% d. Th.) Produkt bei 110° - 130°C Badtemp./ 1 Torr. Bei der gaschromatographischen Analyse zeigte sich, daß noch ein weiteres Addukt (c.a. 15%) mit höherer Retentionszeit enthalten war (F 20, 2-m-DEGS-Säule auf KG, 35 ml N₂/min., 175°C).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.97 - 7.46 (m, 5H); 3.14 - 3.33 (m, 1H); 2.53 (Hauptprodukt) - 2.78 (m, 2H); 1.22 - 2.04 (m, 5H); 1.03 (d, J = 7.0 Hz, 1H).

Für das Nebenprodukt traten noch auf: Multipletts bei δ = 0.32 - 0.63; 2.71 - 2.85; 3.57 - 3.73 .

Analyse C ₁₂ H ₁₄ S (190.3):	Ber.	C	75.74	H	7.42
	Gef.	C	75.68	H	7.25

Phenylthio-cyclopentan

1.30 g (19.1 mMol) Bicyclo[2.1.0]pentan und 1.05 g (9.53 mMol) Thiophenol (MERCK) wurden in 15 ml abs. CCl₄ gelöst und nach

Zugabe von 0.1 g Dibenzoylperoxid (MERCK) in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 h auf 110°C (Bad) erwärmt. Nach dem Erkalten gab man 30 ml Äther zu und schüttelte 4 mal mit 50 ml 2n NaOH-Lösung aus. Nach dem Neutralwaschen mit H₂O und Trocknung über Na₂SO₄ wurden die Lösungsmittel bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. abrotiert. Es verblieben 0.291 g gelbes Öl, dessen ¹H-NMR-Spektrum sich als identisch mit dem von unabhängig synthetisiertem⁽⁵²⁾ Phenylthio-cyclopentan erwies. Der Wert des Phenylprotonen-Integrals zeigte einen ~30%igen Gehalt an Diphenyldisulfid an.

p-Kresylthio-cyclopentan

2.51 g (36.9 mMol) Bicyclo[2.1.0]pentan, 4.38 g (35.0 mMol) p-Thiokresol und 0.05 g Azobisisobutyronitril wurden im abgeschmolzenen Bombenrohr 14 h in einem Bad von 160 - 195°C erwärmt. Die HV-Dest. des Rohproduktes erbrachte bei 95 - 110°C/ 0.01 Torr 6.60 g (33.2 mMol; 95% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit, deren IR- und ¹H-NMR-Spektrum sich als völlig identisch mit denjenigen von unabhängig synthetisiertem⁽⁵²⁾ p-Kresylthio-cyclopentan erwiesen.

Umsetzung von Tetracyclo[3.2.0^{2,7}0^{4,6}]heptan mit Thiophenol

1.00 g (10.9 mMol) Quadricyclan wurden unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß mit 0.910 g (8.26 mMol) Thiophenol vereinigt. Nach 2 h wurde der Überschuß an Quadricyclan im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 30°C) abrotiert. Das ¹H-NMR-Spektrum des erhaltenen, schwach gelblichen Öls (1.58 g) zeigte völlige Übereinstimmung mit dem eines Rohadduktes, das aus der Umsetzung

von Norbornadien mit Thiophenol hervorging. (Die Umsetzung von Norbornadien mit Thiophenol wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben^(53,54)). Die Integration des NMR-Spektrums zeigte einen Anteil von etwa 19% an Norbornenylderivat.

Vergleich der Nortricyclyl-phenyl-sulfone

Die Thiophenol-Addukte (1.58 g aus einem Quadricyclan-Ansatz und 1.43 g aus einem Norbornadien-Ansatz) wurden mit je 10 ml Eisessig und 5 ml 30%iger H_2O_2 -Lösung 1 h am Dampfbad erwärmt, 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und erneut 1 h am Dampfbad erwärmt. Die heißen Lösungen goß man auf Eis, wobei sich ein milchiges Öl abschied, das nach einigen Stunden kristallisierte. Nach 24 h wurden die farblosen Kristalle abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vak. über KOH getrocknet. Das Sulfon aus dem Quadricyclan-Ansatz zeigte einen Schmp. von 54 - 64°C, das Sulfon aus dem Norbornadien-Ansatz hatte einen Schmp. von 59 - 67°C (jeweils unkorrt.). (Lit.-Schmp.⁽⁵⁴⁾ für das reine Produkt 79.5 - 80.1°C). Die 1H -NMR-Spektren der beiden Rohprodukte waren vollkommen identisch (jeweils 5 Multipletts).

Umsetzungsversuch von Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan mit Thiophenol
0.718 g (c.a. 8.2 mMol) noch mit etwas Allylchlorid verunreinigtes Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan und 19.6 g (178 mMol) Thiophenol wurden unter Zusatz von 0.2 g Azobisisobutyronitril 18 h in einem Kolben mit Rückflußkühler auf 110°C (Bad) unter Feuchtigkeitsschluß erwärmt. Nach dem Erkalten goß man die Lösung auf ein Gemisch von 200 ml wässr. 2n NaOH und 100 ml Äther. Die

org. Lösung wurde neutralgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Äther und restlicher Tricyclus wurden über eine 14-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Das verbliebene gelbliche Öl wurde im HV über eine Mikrospaltrohrkolonne destilliert. Bei 62 - 68°C/2 Torr erhielt man 0.042 g einer farblosen Flüssigkeit, deren Analyse und ^1H -NMR-Spektrum auf ein Thiophenol-Addukt des Allylchlorids deuteten.

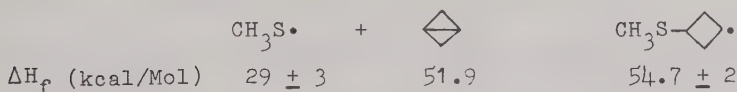
Umsetzungsversuch von 6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan mit Thiophenol

0.605 g (5.39 mMol) 6-Methoxy-bicyclo[3.1.1]hexan wurden mit 0.500 g (4.54 mMol) Thiophenol (MERCK) unter Zusatz von 0.1 g Dibenzoylperoxid (MERCK) auf 105°C 42 h lang erwärmt. Die Zugabe von Radikalstarter wurde noch 2 mal mit 0.05 g - Portionen wiederholt. Anschließend nahm man in 50 ml Äther auf und schüttelte zur Abtrennung des Mercaptans 3 mal mit 25 ml 5%iger Na_2CO_3 -Lösung aus. Die mit dest. Wasser neutral gewaschene Äther. Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel über eine 18-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte nur den unveränderten Ausgangsbicyclus.

IV. Thermodynamische Berechnungen

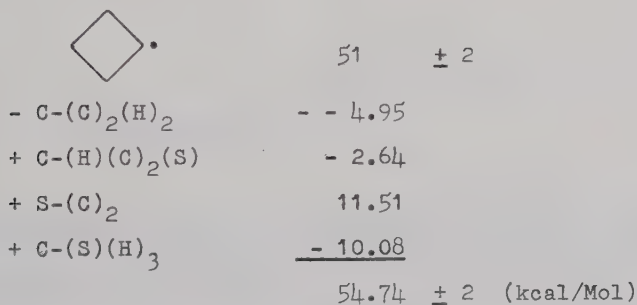
Die zu den nachfolgenden Berechnungen verwendeten Zahlenwerte, die sich alle auf 298 K und den Standardzustand beziehen, stammen von WIBERG^(1,44) (Bildungsenthalpien von Bicyclo[1.1.0]butan und Bicyclo[2.1.0]pentan), FINE und WESTMORE⁽⁴¹⁾ (Resonanzenergie des Phenylthiylradikals) und BENSON und NEAL⁽⁴³⁾ (Gruppeninkremente und sonstige Werte).

Die Reaktionsenthalpie des folgenden Prozesses



berechnet sich zu $\Delta H = 54.7 - 29 - 51.9 = -26.2 \pm 5$ (kcal/Mol).

Der Wert für das Methylthio-cyclobutyl-3-radikal wurde auf folgendem Weg erhalten:



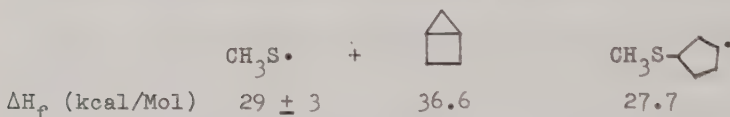
ΔH für die Addition des Phenylthiylradikals an Bicyclo[1.1.0]butan verringert sich um den Betrag von dessen Resonanzenergie, die sich gegenüber dem Methylthiyl- und dem t-Butylthiylradikal aus den folgenden Dissoziationsenergien⁽⁴¹⁾ zu 12 kcal/Mol ergibt:

$$D(C_6H_5S-H) = 75 \text{ kcal/Mol}$$

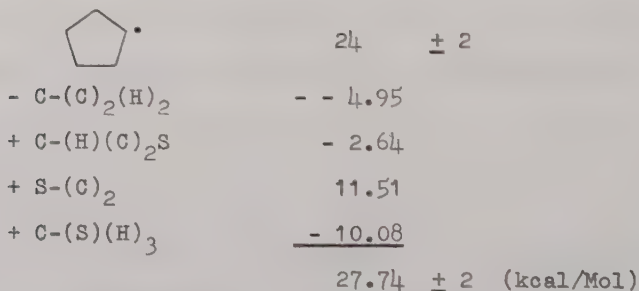
$$D(CH_3S-H) = 87 \text{ kcal/Mol}$$

$$D(t-C_4H_9S-H) = 87 \text{ kcal/Mol}$$

Für die Methylthiylradikal-Addition an Bicyclo[2.1.0]pentan



ergibt sich $\Delta H = 27.7 - 29 - 36.6 = -37.9 \pm 5$ (kcal/Mol). Der Wert für das Methylthio-cyclopentyl-3-radikal wurde auf folgende Weise ermittelt:



Für die Addition des Phenylthiylradikals ergibt sich analog zum Bicyclo[1.1.0]butan-Fall eine um 12 kcal/Mol verminderte Reaktionsenthalpie $\Delta H = -26 \pm 5$ (kcal/Mol).

V. Kinetische Messungen

1. Zeit/Umsatz-Kurven der Thioladditionen an Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan

a) Kinetische Verfolgung der Umsetzung von t-Butylthiol mit Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Aliquote Anteile einer 1.42 M Tricycloheptanlösung in Acetonitril, die gleichzeitig 0.640 M an Benzol war, und einer 1.89 M Acetonitrillösung von t-Butylthiol (SCHUCHARDT) wurden in einem NMR-Röhrchen gemischt, das während der ganzen Messung im Block des Gerätes (37°C) belassen wurde. Das entstehende 6-endo-Phenylthio-bicyclo[3.1.1] heptan wurde durch Integration des Triplettts bei $\delta = 3.40$ (H an C6) gegen die Benzolprotonen als Standard zu bestimmten Zeitintervallen gemessen.

Für die durch Pyridin inhibierte Reaktion wurde analog verfahren; hierbei dienten die Pyridinprotonen als innerer Standard. Die Meßlösung war 0.711 M an Tricycloheptan, 0.930 an t-Butylthiol und 1.02 M an Pyridin.

b) Kinetische Verfolgung der Umsetzung von Thiophenol mit Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Die Messung erfolgte durch Bestimmung der Höhe der SH-Bande des Thiophenol im IR-Spektrum (PERKIN-ELMER Modell 125), deren Konzentrationsabhängigkeit durch eine Eichserie von Thiophenol in CCl_4 ermittelt wurde (wobei sich eine deutliche Abweichung vom LAMBERT-BEER-Gesetz zeigte). Als Nulllinie diente das Plateau zwischen 3200 und 3400 cm^{-1} . Zur Messung wurden aliquote Antei-

le einer 5.13 M Tricycloheptanlösung in CCl_4 und einer 4.52 M CCl_4 -Lösung von Thiophenol (MERCK) in der auf 25°C thermostatisierten Meßküvette gemischt.

Bei der Messung der Schwefel-inhibierten Reaktion wurde die Thiophenol-Lösung im verschlossenen Meßkölbchen mit etwas elementarem Schwefel durchgeschüttelt.

2. Konkurrenzexperimente

a) Konkurrenzen mit Thiophenol

Das eingesetzte Thiophenol (MERCK) wurde jeweils vor Verwendung frisch destilliert. Der Standardpartner Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan wurde gaschromatographisch (APG 402, 4-m-APIEZON-L-Säule von 2 cm $\varnothing$, N_2 -Trärgas, 80°C) gereinigt.

In den Fällen, in denen Produktkonzentrationen oder deren Verhältnis bestimmt wurden, erfolgte die Berechnung der Endkonzentrationen der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe unter der Annahme vollständiger Thiophenol-Addition.

Bicyclo[1.1.0]butan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein spezielles Gefäß mit Magnetrührfisch und 2 mit einem Hahn versehenen Ansätzen - von denen einer noch einen Schliffkern trug - wurden 2.04 (37.7 mMol) Bicyclo[1.1.0]butan einkondensiert (der Wert ist gemäß Literaturangabe⁽²³⁾ für Cyclobuten korrigiert). Unter Kühlung mit fl. N_2 wurden dazu 3.66 g (38.8 mMol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan eingewogen und 25 ml trockener (bas. Al_2O_3) Äther als Lösungsmittel zugegeben. Unter kräftigem

Rühren und Kühlung auf -78°C mit einem Aceton/Trockeneis-Bad wurden mittels einer Spritze 1.10 g (9.98 mMol) Thiophenol durch den Hahn eines Aufsatzes während 10 min. tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht im Kühlbad aufbewahrt. Nach dem Abdest. des Äthers über eine 8-cm-Vigreuxkolonne wurde das Verhältnis der gebildeten Thioäther durch gaschromatographische Analyse bestimmt (F 20, 2-m-Carbowax-Säule (10% auf Kieselsäure), 50 ml $\text{N}_2/\text{min.}$, 180°C). Der Flächenfaktor wurde unabhängig mit einem Eichgemisch bestimmt. Man erhielt ein Molverhältnis von Phenylthio-norpinan/Phenylthio-cyclobutan zu 1.00 : 2.20 .

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein Präparatenglas mit Schnappdeckel und Magnetrührfisch wurden 0.4912 g (5.217 mMol) Tricycloheptan und 0.5209 g (6.501 mMol) Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan eingewogen und 5 ml abs. CCl_4 als Lösungsmittel zugegeben. Unter heftigem Rühren und Kühlung mit einem Eis/Wasser-Bad wurden mit einer Spritze 0.4648 g (4.219 mMol) Thiophenol während 15 min. tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde noch 6 h unter Kühlung gerührt. Die überschüssigen Kohlenwasserstoffe und das Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 35°C) abrotiert. Das Verhältnis der entstandenen Thioäther wurde durch Integration des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt (A 60, CCl_4). Für das Bicyclohexylderivat wurde das Proton an C5 ($\delta = 3.14 - 3.33$, m, 1H), für das Bicycloheptylderivat das Signal des Protons an C6 ($\delta = 3.73$, t, 1H) herangezogen. Es ergab sich (Mittelwert aus 10 Messungen, Reproduzierbarkeit der Integrale $\pm 0.8\%$ bzw. $\pm 2.1\%$) ein Bicyclohexyl-/Bicycloheptylderivat-Verhältnis von 11.9 : 88.1 .

3,4-Benzo-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Zu einem in 25 ml abs. CCl_4 gelösten, 0.0505 g (0.394 mMol) Naphtovalen enthaltenden Gemisch von n-Oktan und Naphtalin wurden unter Eis/Wasser-Kühlung und kräftigem magnetischem Rühren 0.0466 g (0.423 mMol) Thiophenol während 5 min. zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend noch 2 h unter Kühlung gerührt. Lösungsmittel und überschüssiges Tricycloheptan wurden im Wasserstrahlvak. bei Raumtemperatur abrotiert. Dann wurden 0.0387 g (0.456 mMol) abs. Methylenchlorid zugewogen. Die Integration des ^1H -NMR-Spektrums (A 60, CCl_4) ergab für Methylenchlorid (2H) einen Wert von 3.90 ± 0.11 und für die Summe aus Naphtovalen (2H) und Phenylthio-norpinan (1H), deren analytisch geeignete Signale (mc bei $\delta = 3.83$ bzw. t bei $\delta = 3.73$) sich überlagern, 5.03 ± 0.12 . Damit läßt sich mit Sicherheit ein mehr als 10%iger Umsatz des Naphtovalen ausschließen; der Grenzwert für die Konkurrenzkonstante wurde unter dieser Annahme berechnet.

2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein Präparategläschen mit Schnappdeckel und Magnetrührfisch wurden 0.2721 g (2.515 mMol) 2-Methyltricycloheptan und 0.6144 g (6.525 mMol) Tricycloheptan eingewogen. Unter Eis/Wasser-Kühlung und kräftigem Rühren wurden während 10 min. 0.2072 g (1.880 mMol) Thiophenol mit einer Spritze zugetropft. Dann wurde noch 2 h unter Kühlung gerührt. Die überschüssigen Kohlenwasserstoffe wurden im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 50°C) abrotiert. Das Produktverhältnis der gebildeten Sulfide wurde durch Integration des ^1H -NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches ermittelt (A 60, CCl_4). Dazu wurden die Protonensignale des H an C6 (jeweils 1H) herange-

zogen; für die Methyl-subst. Verb. das Dublett bei $\delta = 3.26$,
für das Grundkörperadd. das Triplet bei $\delta = 3.73$. Es ergab sich
ein Methyl-subst./unsubst. Thioäther-Verhältnis von 50.5 : 49.5
(Mittelwert aus 10 Messungen, Reproduzierbarkeit der Integrale
 ± 1.8 bzw. $\pm 1.6\%$).

Die weiteren Versuche wurden analog ausgewertet.

Versuche zur Konzentrationsabhängigkeit

Ansatz 1: 1.121 g (10.36 mMol) Methyltricycloheptan, 0.9991 g
(10.61 mMol) Tricycloheptan und 0.5588 g (5.064 mMol) Thiophenol
bei 0°C. Produktverhältnis Methyl/unsubst. 71.9 : 28.1 (Mittel-
wert aus 10 Mess., Reproduzierbarkeit der Integr. $\pm 1.5\%$ bzw. $\pm$
2.1%).

Ansatz 2: 0.1059 g (0.9790 mMol) Methyltricycloheptan, 0.8807 g
(9.353 mMol) Tricycloheptan und 0.06448 g (0.5852 mMol) Thiophe-
nol bei 0°C. Produktverhältnis Methyl/unsubst. 25.1 : 74.9 (Mit-
telwert aus 10 Mess., Reproduzierbarkeit der Integr. $\pm 6.4\%$ bzw.
 $\pm 1.9\%$).

Versuch zur Temperaturabhängigkeit

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührfisch, Intensiv-
kühler, Tropftrichter mit Druckausgl. und Innenthermometer wur-
den 0.7873 g (7.278 mMol) 2-Methyltricycloheptan und 1.8071 g
(19.19 mMol) Tricycloheptan in 150 ml abs. Toluol gelöst und
mittels eines thermostatisierten Ölbad es auf 78°C (Innentemp.)
gebracht. Unter kräftigem Rühren wurden 0.6842 g (6.210 mMol)
Thiophenol in 25 ml Toluol während 20 min. zugetropft. Nach dem
Abrotieren des Lösungsmittels und der überschüssigen Kohlenwas-
serstoffe wurde das Thioätherverhältnis Methyl/unsubst. zu
46.9 : 54.1 bestimmt (Mittelwert aus 10 Mess., Reproduzierbar-

keit der Integr. $\pm 1.8\%$ bzw. $\pm 1.9\%$).

1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein Präparategläschen mit Magnetrührfisch und Schnappdeckel wurden 0.8769 g (8.106 mMol) 1-Methyltricycloheptan und 1.870 g (19.87 mMol) Tricycloheptan eingewogen. Unter kräftigem Rühren und Eis/Wasser-Kühlung wurden mittels einer Spritze 1.146 g (10.40 mMol) Thiophenol während 15 min. zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde noch 4 h unter Kühlung gerührt; danach wurden die überschüssigen Ausgangs-Kohlenwasserstoffe im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 40°C) abrotiert. Das Verhältnis der aus den jeweiligen Ausgangsverbindungen entstandenen Thioäther wurde durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums bestimmt. Dazu wurden herangezogen die überlagerten Triplets der C6-Protonen (bei $\delta = 3.73$, $\delta = 3.59$ und $\delta = 4.03$) für die Summe aller 3 Thioäther und die beiden Methyl-Doublets (bei $\delta = 1.22$ und $\delta = 0.98$) für die Methylsubst. Sulfide (HA 100, field sweep mode, CCl₄; Reproduzierbarkeit der Integr. $\pm 0.8\%$). Für das Molverhältnis Methylverbindungen/unsubst. Thioäther wurde 45.3 : 54.7 ermittelt.

2,2,4,4-Tetramethyl-bicyclo[1.1.0]butan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein Präparategläschen mit Schnappdeckel und Magnetrührfisch wurden 0.4958 g (4.499 mMol) Tetramethylbicyclobutan und 1.689 g (17.94 mMol) Tricycloheptan eingewogen. Unter Eis/Wasser-Kühlung und kräftigem Rühren wurden mittels einer Spritze 0.4524 g (4.114 mMol) Thiophenol während 10 min. tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde noch 4 h unter Kühlung gerührt. Nach dem Ab-

rotieren der überschüss. Kohlenwasserstoffe im Wasserstrahlvak. bei 40°C (Bad) wurde das Produktverhältnis durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums bestimmt (A 60, CCl₄). Für das Cyclobutanderivat wurde das Singulett bei δ = 3.41 (1H), für das Norpinyl-phenylsulfid das Triplett bei δ = 3.73 (1H) verwendet. Das Molverhältnis Cyclobutylderivat/Norpinyl-phenyl-sulfid ergab sich zu 87.6 : 12.4 (Mittelwert aus 10 Messungen; Reproduzierbarkeit der Integrale ± 1.2% bzw. ± 1.7%).

1,2,2-Trimethyl-bicyclo[1.1.0]butan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein Präparategläschen mit Magnetührfisch und Schnappdeckel wurden 0.1265 g (1.316 mMol) Trimethylbicyclobutan und 0.9889 g (10.50 mMol) Tricycloheptan eingewogen. Unter kräftigem Rühren und Kühlung mit einem Eis/Wasserbad wurden 0.1288 g (1.169 mMol) Thiophenol während 5 min. zugegeben; danach wurde noch 3 h unter Kühlung gerührt. Der Überschub an Ausgangsverbindungen wurde bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. abrotiert. Das Produktverhältnis der Sulfide wurde durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums bestimmt (HA 60, field sweep mode, Spektr. auf 50 Hz gedehnt, CCl₄). Für das Cyclobutanderivat wurden die überlagerten Triplets des C1-Protons (δ = 3.38 und δ = 3.54), für das Norpinylladdukt das Triplett (1H) bei δ = 3.73 herangezogen. Es wurde ein Molverhältnis Cyclobutyl-/Norpinylderivat von 51.0 : 49.0 ermittelt (Mittelwert aus 10 Mess., die Integrale waren auf ± 1.4% reproduzierbar).

1-Cyan-3-methyl-bicyclo[1.1.0]butan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein Präparategläschen mit Schnappdeckel und Magnetührfisch

wurden 0.4191 g (4.500 mMol) Cyanbicyclobutan (frisch dest.) und 0.2177 g (2.312 mMol) Tricycloheptan eingewogen. Unter kräftigem Rühren und Kühlung mit einem Eis/Wasser-Bad wurden während 10 min. 0.2577 g (2.339 mMol) Thiophenol mittels einer Spritze tropfenweise zugegeben. Danach wurde noch 4 h unter Kühlung gerührt. Das Konzentrationsverhältnis der Ausgangsverbindungen wurde durch analytische Gaschromatographie bestimmt (F 20, 2-m-DEGS-Säule (15% auf Kieselgur), 35 ml N₂/min., 60°C; "cut and weigh" - Auswertung). Der Flächenfaktor wurde mit einem Eichgemisch ermittelt. Im Konkurrenzgemisch traten im Bereich des Cyanbicyclobutan-Peaks zwei weitere, nicht vollständig abgetrennte Peaks auf, von denen einer eine etwas niedrigere Retentionszeit, der andere eine etwas höhere Retentionszeit aufwies (vermutlich Zersetzungsprodukte des Addukt-Nitrils). Die Messung ist daher mit einem gewissen Ungenauigkeitsfaktor belastet, der sich nicht quantitativ festlegen läßt. Als Molverhältnis Cyanbicyclobutan/Tricycloheptan wurde 90.1 : 9.9 erhalten.

Bicyclo[2.1.0]pentan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In ein Röhrchen mit Magnetrührfisch und dicht schließendem Polyäthylenstopfen wurden 0.5063 g (7.432 mMol) Bicyclopentan, 0.9163 g (9.731 mMol) Tricycloheptan und als Standard 0.7473 g (9.567 mMol) Benzol (MERCK, gaschrom. rein) eingewogen. Unter Kühlung mit einem Eis/Wasser-Bad und kräftigem Rühren wurden 0.3349 g (3.040 mMol) Thiophenol während 15 min. mittels einer Spritze tropfenweise zugegeben. Das Vorliegen von Cyclopentylphenyl-sulfid im Konkurrenzgemisch wurde durch Coinjektionsversuche mit unabhängig synthetisiertem Material⁽⁵²⁾ an 2 analyti-

schen Säulen (F 20, Silicon SE 30, DEGS) gesichert. Zur Konzentrationsbestimmung des Phenylthio-cyclopentans wurde analysenreines Phenylthio-cyclobutan zugewogen und das Verhältnis der beiden Thioäther gaschromatographisch bestimmt (F 20, 2-m-DEGS-Säule (15% auf KG), 30 ml N₂/min., 170°C; der Flächenfaktor wurde mit einem Eichgemisch ermittelt). Die Konzentration des Phenylthio-cyclopentan im Konkurrenzgemisch betrug 0.00133 g $\pm$ 0.00013 (0.00729 mMol); dies entspricht einer Restkonzentration von 99.90% ($\pm$ 0.01%) an Bicyclopentan. Die Endkonzentration an Tricycloheptan wurde ebenfalls gaschromatographisch ermittelt. (F 20, 2-m-Oxydipropionitril-Säule, 30 ml N₂/min., 40°C). Als Standard wurde das zugesetzte Benzol verwendet; der Flächenfaktor wurde unabhängig mit einem Eichgemisch bestimmt. Es ergab sich ein Wert von 69% ($\pm$ 1%) der Ausgangskonzentration.

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

In einen 50-ml-Rundkolben wurden 0.7173 g (7.785 mMol) Quadricyclan und 0.6126 g (6.506 mMol) Tricycloheptan eingewogen. Unter Kühlung mit einem Eis/Wasser-Bad und kräftigem magnetischen Rühren wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 0.2929 g (2.658 mMol) Thiophenol zugetropft. Anschließend wurde noch 3 h unter Kühlung gerührt. Die überschüssigen Kohlenwasserstoffe wurden durch Anlegen eines Vak. von 60 Torr und Erwärmen mit einem Wasserbad (40°C) in eine auf -78°C gekühlte Falle einkondensiert. Das Molverhältnis wurde durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums bestimmt (A 60, CCl₄). Für Quadricyclan wurde das Signal der Methylenbrücke (δ = 1.99, 2H), für Tricycloheptan dasjenige der Brückenkopfprotonen bei δ = 2.42 (2H) herangezogen.

Es wurde ein Molverhältnis Quadricyclan/Tricycloheptan von 62.6 : 37.2 ermittelt (Mittelwert aus 10 Mess., Reproduzierbarkeit der Integr. ± 1.4 bzw. $\pm 1.7\%$).

b) Weitere Konkurrenzexperimente

Konkurrenz Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan mit Essigsäure

In ein Präparategläschen mit Schnappdeckel und Magnetührfisch wurden 0.3851 g (4.805 mMol) Tricyclohexan und 0.2007 g (2.131 mMol) Tricycloheptan sowie 0.03685 g (0.3677 mMol) n-Heptan (MERCK, gaschromat. rein) als Standard eingewogen. Unter kräftigem Rühren und unter Kühlung mit einem Eis/Wasser-Bad wurden 0.1141 g (1.900 mMol) analysenreine Essigsäure (MERCK) während 15 min. mittels einer Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h unter Kühlung gerührt. Die Restkonzentration des Tricycloheptan wurde gaschromatographisch bestimmt (F 20, 2-m-Squalan-Säule (15% auf Kieselgur), 25 ml N₂/min., 50°C; der Flächenfaktor wurde mit einem Eichgemisch ermittelt). Es ergab sich ein Wert von 22.0% ($\pm 0.4\%$) der Ausgangskonzentration.

Konkurrenz 2-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan/Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan mit t-Butyl-thiol

In ein Präparategläschen mit Schnappdeckel und Magnetührfisch wurden 0.1838 g (1.699 mMol) 2-Methyltricycloheptan und 0.5037 g (5.350 mMol) Tricycloheptan eingewogen. Unter Eis/Wasser-Kühlung und kräftigem Rühren wurden während 10 min. 0.1099 g (1.219 mMol) t-Butylmercaptan (MERCK-SCHUCHARDT) mittels einer Spritze

zugegeben. Anschließend wurde noch 6 h unter Kühlung gerührt. Die überschüssigen Kohlenwasserstoffe wurden bei 40°C Badtemp. im Wasserstrahlvak. abrotiert. Das Verhältnis der entstandenen Thioäther wurde durch Integration des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt (A 60, CCl_4). Für den Methyl-subst. Thioäther wurde das C6-Proton ($\delta = 2.94$, d, 1H), für das Norpinylderivat ebenfalls das Signal des C6-Protons ($\delta = 3.73$, t, 1H) verwendet. Das Molverhältnis Methylverbindung/Norpinylderivat ergab sich zu 58.9 : 41.1 (Mittelwert aus 12 Mess., Reproduzierbarkeit der Integrale $\pm 1.6\%$ bzw. $\pm 1.5\%$).

Zusammenfassung

1. Die Untersuchung von Thiol-Additionen an zehn Bicyclo[1.1.0]butan- und drei Bicyclo[2.1.0]pentan-Systeme zeigt, daß diese nach einem Radikalkettenmechanismus ablaufen, bei dem unter Angriff eines Thiylradikals auf die gespannte σ -CC-Zentralbindung und nachfolgende H-Abstraktion des intermediären Kohlenstoff-Radikals aus dem Thiol Vier- beziehungsweise Fünfring-Thioäther gebildet werden.
2. An Modellsystemen, die eine Analyse gestatten, wurde für die Thiylradikal-Addition ein Angriff seitlich von unten auf die gespannte Zentralbindung nachgewiesen, der unter Inversion am attackierten Kohlenstoffatom zu den Produkten führt.
3. An acht Bicyclo[1.1.0]butan- und zwei Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivaten wurde gegen Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan als Standard und mit Thiophenol als Standardpartner in Konkurrenzexperimenten die relative Additionsgeschwindigkeit des Phenylthiyl-Radikals bestimmt.
4. Die dabei erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich mit Hilfe störungstheoretischer Argumente im Rahmen des Grenzorbital-Bildes als Auswirkung der Kohlenwasserstoff-HOMO/Thiylradikal-SOMO-Wechselwirkung qualitativ deuten. Die Orbitalenergien werden aus experimentellen ersten Ionisationspotentialen erhalten.

5. Für das Bicyclo[1.1.0]butan-System ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Größe des ersten Ionisationspotentials und dem Diederwinkel des Bicyclus. Je kleiner dieser Winkel, umso größer ist das erste Ionisationspotential; dies führt gleichzeitig zu einer Reaktivitätsabnahme gegenüber Thiylradikalen.

Literaturverzeichnis

- 1) K. B. Wiberg "Small Ring Bicyclo n.m.O alkanes" in H. Hart und G. J. Karabatsos (Herausgeber) "Advances in Alicyclic Chemistry" Vol. 2, p. 185 ff., Academic Press, New York und London (1968).
- 2) K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler und J. Lavanish, Tetrahedron 21, 2749 (1965).
- 3) W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merrit, J. Am. Chem. Soc. 83, 2019 (1961).
- 4) R. T. LaLonde und L. S. Forney, J. Am. Chem. Soc. 85, 3767 (1963).
- 5) R. S. Boikess und M. Mackay, J. Org. Chem. 36, 901 (1971).
- 6) K. B. Wiberg und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 92, 572 (1970).
- 7) R. T. LaLonde, J. Am. Chem. Soc. 87, 4217 (1965).
- 8) P. G. Gassman, Acc. Chem. Res. 4, 128 (1971).
- 9) L. A. Paquette und G. Zon, J. Am. Chem. Soc. 96, 224 (1974) und 21 vorhergehende Veröffentlichungen.
- 10) R. Noyori, K. Kawauchi und H. Takaya, Tetrahedron Lett. 1974, 1749 und 10 vorhergehende Veröffentlichungen.
- 11) a) P. G. Gassman und F. J. Williams, J. Am. Chem. Soc. 94, 7733 (1972); b) P. G. Gassman, G. F. Meyer und F. J. Williams, ibid. 94, 7741 (1972); c) P. G. Gassman und T. Atkins, ibid. 94, 7748 (1972); d) P. G. Gassman, T. Atkins und J. T. Lumb, ibid. 94, 7757 (1972); e) P. G. Gassman und R. Reitz, ibid. 95, 3057 (1973).
- 12) K. W. Cox, M. D. Harmony und K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 50,

- 1976 (1969).
- 13) R. Suenram und M. D. Harmony, J. Chem. Phys. 56, 3837 (1972).
- 14) M. Pomerantz und E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc. 88, 3970 (1966).
- 15) K. B. Wiberg, K. C. Bishop III und R. B. Davidson, Tetrahedron Lett. 1973, 3169.
- 16) a) W. G. Dauben und W. T. Wipke, Pure Appl. Chem. 2, 539 (1964); b) W. G. Dauben und C. D. Poulter, Tetrahedron Lett. 1967, 3021.
- 17) L. A. Paquette, R. P. Henzel und S. E. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 94, 7780 (1972).
- 18) L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. 1970, 2361.
- 19) E. P. Blanchard Jr. und A. Cairncross, J. Am. Chem. Soc. 88, 487 (1966).
- 20) H. K. Hall Jr., E. P. Blanchard Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja und W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 93, 110 (1971).
- 21) G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
- 22) D. M. Lemal, F. Menger und G. W. Clark, J. Am. Chem. Soc. 85, 2529 (1963).
- 23) G. M. Lampman und J. C. Aumiller, Org. Synth. Vol. 51, p. 55 (1971).
- 24) R. B. Reinartz und G. J. Fonken, Tetrahedron Lett. 1973, 4014.
- 25) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc. 85, 2022 (1963).
- 26) T. J. Katz und N. W. Acton, J. Am. Chem. Soc. 93, 3782 (1973).
- 27) M. Christl, Privatmitteilung 1974.
- 28) K. B. Wiberg und D. E. Bart, J. Am. Chem. Soc. 91, 5124 (1969).

- 29) U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, H. Paust und H. D. Härtl, Chem. Ber. 97, 1527 (1964).
- 30) W. E. Truce, D. P. Tate und D. N. Burge, J. Am. Chem. Soc. 82, 2872 (1960).
- 31) H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, Chem. Ber. 100, 3614 (1967).
- 32) C. Moureau, C. Dufraisse und M. Badoche, Compt. rend. 183, 408 (1926).
- 33) S. O. Jones und E. G. Reid, J. Am. Chem. Soc. 60, 2452 (1938).
- 34) A. Fava, G. Reichenbach und U. Peron, J. Am. Chem. Soc. 89, 6696 (1967).
- 35) C. Walling "Free Radicals in Solution", p. 318 ff., John Wiley & Sons, New York (1957).
- 36) D. M. Graham, R. L. Mieville und C. Sivertz, Can. J. Chem. 42, 2239 (1964).
- 37) H. K. Hall Jr., C. D. Smith, E. P. Blanchard Jr., S. C. Cherkofsky und J. B. Sieja, J. Am. Chem. Soc. 93, 121 (1971).
- 38) K. B. Wiberg und J. A. Hess Jr., J. Org. Chem. 31, 2250 (1966).
- 39) K. B. Wiberg, B. E. Lowry und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. 84, 1596 (1962).
- 40) Y. Bessière-Chrétien und C. Grison, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, II, 1454.
- 41) D. H. Fine und J. B. Westmore, Can. J. Chem. 48, 395 (1970).
- 42) J. A. Kerr, Chem. Rev. 66, 465 (1966).
- 43) a) S. W. Benson "Thermochemical Kinetics" John Wiley & Sons, New York (1968), p. 215; b) ibid. p. 178; c) ibid. p. 204;

- d) H. E. O'Neal und S. W. Benson "Thermochemistry of Free Radicals" p. 338 ff., in J. K. Kochi (Herausgeber) "Free Radicals" Vol. II, John Wiley & Sons, New York etc. (1973).
- 44) K. B. Wiberg und R. A. Fenoglio, J. Am. Chem. Soc. 90, 3395 (1968).
- 45) P. I. Abell "Additions to Multiple Bonds" p. 80 ff., in J. K. Kochi (Herausgeber) "Free Radicals" Vol. II, John Wiley & Sons, New York etc. (1973).
- 46) R. H. Pallen und C. Sivertz, Can. J. Chem. 35, 723 (1957).
- 47) R. Criegee und A. Rimmelin, Ber. 90, 414 (1957).
- 48) P. G. Gassman und K. T. Mansfield, Org. Synth. Coll. Vol. 5, p. 96 ff. (1973).
- 49) C. D. Smith, Org. Synth. Vol. 51, p. 133 (1971).
- 50) A. J. Schipperijn und J. Lukas, Tetrahedron Lett. 1972, 231.
- 51) G. L. Closs und R. D. Crantz, J. Org. Chem. 31, 638 (1966).
- 52) J. Weinstock, J. L. Bernardi und R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 80, 4961 (1958).
- 53) D. J. Trecker und J. P. Henry, J. Am. Chem. Soc. 85, 3205 (1963).
- 54) S. J. Cristol, G. D. Brindell und J. A. Reeder, J. Am. Chem. Soc. 80, 635 (1958).
- 55) P. G. Gassman und G. D. Richmond, J. Am. Chem. Soc. 92, 2092 (1970).
- 56) U. Schöllkopf und H. Paust, Ber. 98, 2221 (1965).
- 57) L. P. Hammet "Physical Organic Chemistry" 2. Auflage, p. 91 ff., Mc Graw-Hill, New York etc. (1970).
- 58) B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976).

- 59) H. Eyring, J. Walter und G. Kimball "Quantum Chemistry" John Wiley & Sons, New York etc. (1964), p. 92 ff. .
- 60) G. Klopman "Chemical Reactivity and Reaction Paths" John Wiley & Sons, New York etc. (1974).
- 61) a) W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969); b) J. A. Pople, Acc. Chem. Res. 3, 217 (1970).
- 62) G. Klopman "The Generalized Perturbation Theory of Chemical Reactivity and Its Applications" p. 55 ff. in Zitat (60) .
- 63) K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).
- 64) H. Fujimoto und K. Fukui "Intermolecular Interactions and Chemical Reactivity" p. 26 - 27, in Zitat (60) .
- 65) T. Koopman, Physica 1, 104 (1933).
- 66) J. M. Schulman und G. J. Fisanick, J. Am. Chem. Soc. 92, 6653 (1970).
- 67) M. D. Newton und J. M. Schulman, J. Am. Chem. Soc. 94, 767 (1972).
- 68) W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton und J. A. Pople "Gaussian 70", program no. 236, Quantum Chemistry Programm Exchange, University of Indiana, Bloomington, Ind. .
- 69) W. L. Jörgensen und L. Salem "The Organic Chemist's Book of Orbitals" Academic Press, New York (1973).
- 70) K. B. Wiberg, G. B. Ellison, M. B. Robin und C. R. Brundle submitted for publication, zitiert nach M. D. Newton, J. M. Schulman und M. M. Manus, J. Am. Chem. Soc. 96, 19 (1974).
- 71) T. F. Palmer und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. 84, 4661 (1962).
- 72) R. D. Suenram und M. D. Harmony, J. Am. Chem. Soc. 95, 4506

- (1973).
- 73) M. D. Newton, Privatmitteilung 1974.
- 74) G. Szeimies, Privatmitteilung 1975.
- 75) H. D. Martin, C. Heller, E. Haselbach und Z. Lanyjova, Helv. 57, 465 (1974).
- 76) A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).
- 77) "Organikum" VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, p. 615 ff., Berlin (1967).
- 78) J. Cason und C. F. Allen, J. Org. Chem. 14, 1036 (1963).
- 79) R. P. Mariella und R. Raube, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 288 (1963).
- 80) G. M. Lampman und J. C. Aumiller, Org. Synth. Vol. 51, p. 73 (1971).
- 81) G. M. Lampman und J. C. Aumiller, Org. Synth. Vol. 51, p. 106 (1971).
- 82) H. G. Gilch, J. Org. Chem. 30, 4392 (1965).
- 83) G. Crank und F. W. Eastwood, Australian J. Chem. 17, 1392 (1964).
- 84) HOUBEN-WEYL "Methoden der Organischen Chemie" Vol. 13/1 p. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970).

Lebenslauf

Am 16. Mai 1946 wurde ich als Sohn des Facharztes Dr. med. Otto Schloßer und seiner Ehefrau Irmgard, geb. Wolf, in Rosenheim geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Rosenheim trat ich 1956 in das Humanistische Gymnasiums Rosenheim (jetzt Ignaz-Günther-Gymnasium) über, wo ich 1965 das Reifezeugnis erhielt.

Im Wintersemester 1965/66 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie und legte dort im Oktober 1967 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Oktober 1970 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Von Dezember 1970 an arbeitete ich unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. G. Szeimies an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von Juli 1972 bis Dezember 1975 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

